



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

HENNA LUUKKONEN

ARSEENIPITOISEN LAUHTEN KÄSITTELY BOLIDEN HARJAVALLAN TEHTAILLA

Diplomityö

Tarkastajat: professori Tuula Tuhkanen, tekninen johtaja Eero Meskus

Tarkastajat ja aihe hyväksytty Luonnontieteiden ja ympäristötekniikan tiedekuntaneuvoston kokouksessa 8. kesäkuuta 2011

## TIIVISTELMÄ

TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Ympäristö- ja energiatekniikan koulutusohjelma

**LUUKKONEN, HENNA:** Arseenipitoisen lauhteen käsittely Boliden Harjavallan tehtailla

Diplomityö, 69 sivua, 7 liitesivua

Syyskuu 2011

Pääaine: Vesi- ja jätehuoltotekniikka

Tarkastajat: professori Tuula Tuhkanen, tekninen johtaja Eero Meskus

Avainsanat: arseeni, saostaminen, metalliteollisuus

Boliden Harjavalta Oy:n tehtailla syntyy terveydelle ja ympäristölle vaarallista arseenia sisältäviä jätevirtoja, kuten myös muissa metallialan yrityksissä. Arseenin esiintyminen tehtaan prosesseissa johtuu yrityksen hyödyntämien malmien sisältämästä arseenista. Arseenia päätyy rikkihapon valmistusprosessiin, jossa osa siitä liukenee veteen ja osa kiteytyy arseenitrioksidina. Nämä arseenijakeet saostetaan ja stabiloidaan lauhteenkäsittelyprosessissa kalkkimaidon ja ferrosulfaatin avulla kalkkiferriarsenaattisakkana, joka johdetaan läjitysalueelle loppusijoitukseen.

Tässä työssä tarkasteltiin lauhteenkäsittelyprosessin tehokkuuteen vaikuttavia tekijöitä sekä tutkittiin miten prosessin toimintaa voitaisiin tehostaa. Menetelminä käytettiin haastattelututkimuksia, historiallisen aineiston analyysiä sekä lauhteen sisältämien raudan ja arseenin jakeiden analysointia. Raudan ja arseenin olomuotojen sekä hapetuslukujen perusteella voitiin analysoida eri parametrien, kuten pH:n sekä raudan ja arseenin moolisuhteen, vaikutusta saostumisreaktion onnistumiseen eri tilanteissa. Lisäksi tutkittiin käsiteltävän liuoksen sisältämien aineiden konsentraation ja olomuodon muutoksia erilaisissa tilanteissa, ja miten ne vaikuttavat sakan muodostumiseen.

Sekä arseenin että raudan kokonaispitoisuus vaihteli lauhteenkäsittelyssä voimakkaasti lyhyen ajan sisällä, mikä johti raudan ja arseenin moolisuhteen laskemiseen ja sitä kautta saostamistuloksen heikkenemiseen. pH:n ollessa asetusrvojen alapuolella estyvät arseenin ja raudan hapettuminen sekä saostuminen. Arseenin pitoisuushuiput sekä pH:n lasku johtuivat pääosin pesuhapon sekaan kiteytyneen sakan syöttämisestä kuivattuna prosessiin panosmaisesti. Tätä sakkaa syötettäessä myös muita raskasmetalleja päätyy prosessiin runsaasti, mikä aiheuttaa muutoksia kalkkiferriarsenaattisakan liukoisuusominaisuuksissa; se on paljon stabiilimpaa.

Raudan ja arseenin moolisuhte sekä pH todettiin merkittävimiksi tekijöiksi arseenin tehokkaan saostamisen kannalta. Suuretkin arseenimäärät pystyttiin saostamaan onnistuneesti jos kyseiset olosuhteet olivat oikeat. Nykyisellä laitteistolla prosessin olosuhteita näiden parametrien suhteen ei pystytty pitämään optimaalisena, sekä kalkin että ferrosulfaatin syöttö- ja säätötapaa tulee muuttaa. Pitoisuushuippuja voitaisiin pienentää ja tuotetun sakan stabiilisuutta parantaa johtamalla pesuhapon seasta eristetty kuivattu sakka prosessiin tasaisemmin. Jotta arseeni saadaan tehokkaasti saostettua, pitää sen määrää prosessissa seurata ja säätää kemikaalien syöttöä arseenin pitoisuutta vastaavaksi.

## ABSTRACT

TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Master's Degree Programme in Environment & Energy Technology

**LUUKKONEN, HENNA:** Management of arsenic containing condensate in Boliden Harjavalta copper smelter

Master of Science Thesis, 69 pages, 7 Appendix pages

September 2011

Major: Water and Waste Management

Examiners: Professor Tuula Tuhkanen, Technical Director Eero Meskus

Keywords: Arsenic, Precipitation, Metal industry

Arsenic containing hazardous waste streams are generated in metal and mining industries like Boliden Harjavalta plant. The presence of arsenic in plants processes is the consequence of smelting arsenic containing ores. Arsenic ends up in the production process of sulphuric acid in which part of it dissolves in water and part of it crystallizes as arsenic trioxide. These arsenic containing matrices are precipitated and stabilized in plants condensate treatment process. Hydrated lime and ferrous sulphate are fed into the process and ferric arsenate and gypsum are formed. This precipitate is disposed to dumping area of the plant.

In this study the factors affecting the efficiency of the condensate treatment process were determined. It was also established how the process could be made more efficient. Methods included interviewing, analysis of historical data, and specification of arsenic and iron in the condensate. Based on the form and oxidation state of arsenic and iron the influence of different parameters on the precipitation process in each situation could be explored. These parameters include pH and the molar ratio of iron and arsenic. Also the presence and state of other elements and how they affect the process was determined.

The total concentrations of both arsenic and iron varied heavily in short time which led to decrease in the molar ratio of iron and arsenic and problems in the precipitation process. When pH was below the setting, precipitation and the oxidation of arsenic and iron were hindered. The adding of dried precipitate isolated from wash acid mainly caused the peak concentrations of arsenic and decreases in pH. When this precipitate is added, also other heavy metals enter the process. As a result the solubility of precipitate formed from ferric arsenate and gypsum decreases.

The molar ratio of iron and arsenic and pH were discovered as the most crucial factors affecting the precipitation process. Even large amounts of arsenic could be precipitated if these parameters were at the right level. Current equipment doesn't allow the proper regulation of these parameters in order to maintain the conditions in the process. The feeding equipment of lime and ferrous sulphate has to be altered. The peak concentration of arsenic could be lowered and the stability of the produced precipitate could be improved if the precipitate isolated from wash acid was fed to the process more uniformly. In order to precipitate arsenic efficiently its amount in the process has to be followed and the dosage of chemicals altered based on the amount of arsenic.

## ALKUSANAT

Tämä työ tehtiin Harjavallassa Boliden Harjavalta Oy:n rikkihappotehtailla Veolia Vesi Oy:n toimeksiantona. Ohjaajina työssä toimivat professori Tuula Tuhkanen Tampereen teknillisestä yliopistosta sekä Eero Meskus Veolia Vesi Oy:stä. Lisäksi BOHA:sta ohjaamiseen osallistui projekti-insinööri Pauli Kuisma. Haluan kiittää ohjaajiani neuvoista, tuesta sekä uusista ideoista.

Ohjaajieni lisäksi haluaisin kiittää koko BOHA:n rikkihappotehtaiden henkilökuntaa, erityisesti Jarmo Mäenpäättä, Vesa Haikosta ja Harri Henttistä sekä Veolia Vedeltä Miika Tommaa, jotka tutustuttivat minut laughtenkäsittelyn prosessiin sekä vastasivat kysymyksiini ja antoivat uusia ideoita. Kiitos myös BOHA:n laboratorion henkilökunnalle mukavasta työympäristöstä sekä monista heiltä saamistani neuvoista. Erityiskiitoksen ansaitsevat Juha Peltonen sekä Eija Laukkanen, jotka auttoivat ja opastivat tekemissäni analyyseissä. Kiitos myös Outotec:n Matti Santalalle, joka ystävällisesti antoi minulle analyysiohjeita.

Lopuksi haluan kiittää läheisiäni. Ystäviäni kiitän monista virkistystoimista sekä henkisestä tuesta ja tsemppauksesta. Työni kirjoittamisesta tekivät helpompaa ja mukavam-  
paa Café Joulen porukka sekä pikkuveljeni Ilkka, joten kiitos siitä heille. Vanhempiani kiitän kannustamisesta ja tukemisesta koko opiskeluaikani ajalta. Erkkää haluan kiittää erityisesti kannustamisesta viime metreillä.

Kangasalla 7.9.2011

Henna Luukkonen

# SISÄLLYS

Tiivistelmä.....	ii
Abstract .....	iii
Termit ja niiden määritelmät .....	vii
1 Johdanto.....	1
2 Arseenin kemia .....	3
3 Arseenin esiintyminen ympäristössä.....	5
3.1 Arseenin lähteitä.....	5
3.2 Arseeni maaperässä .....	5
3.3 Arseenin kulkeutuminen.....	6
3.4 Terveysvaikutukset.....	6
4 Arseenin poistaminen teollisuuden jätevesistä .....	8
4.1 Vaihtoehdot arseenipitoisten jätevirtojen käsittelylle .....	8
4.2 Yleisiä menetelmiä arseenin poistamiseksi jätevesistä .....	8
4.3 Arseenin ja raudan muodostamat sakat .....	9
4.3.1 Saostaminen .....	9
4.3.2 Ferriarsenaatti.....	10
4.3.3 Ferriarsenaatin stabiilisuuteen vaikuttavat tekijät .....	12
4.3.4 Ferriarsenaatin muuntuminen skorodiitiksi .....	13
4.3.5 Ferriarsenaatin rakenne .....	13
4.3.6 Arsenaatin adsorptio ferrihydriitin pintaan .....	14
5 Arseenipitoisten jätteiden stabilointi.....	16
5.1 Stabilointi menetelmänä .....	16
5.2 Arseenin stabilointi sementin ja kalkin avulla .....	17
6 Arseenin poiston prosessitekniikkaa – saostuminen ja hapettuminen .....	18
6.1 Saostamisprosessi.....	18
6.2 Arseenin hapettuminen .....	18
6.3 Raudan hapettuminen .....	19
7 Rikkihapon valmistus .....	21
7.1 Rikkihapon tuotanto maailmassa .....	21
7.2 Rikkihapon valmistusprosessi.....	21
7.3 Metallien jalostuksen kaasut rikkihapon valmistuksen raaka-aineena.....	24
8 Materiaalit ja menetelmät .....	25
8.1 Boliden Harjavalta Oy:n prosessikuvaukset .....	25
8.1.1 Tuotanto .....	25
8.1.2 Kuparilinja .....	25
8.1.3 Nikkelilinja.....	27
8.2 Rikkihappotehtaiden prosessit .....	27
8.3 Pesuhapon prosessointi.....	29
8.4 Lauhteenkäsittely.....	30
8.5 Arseenin kierto Boliden Harjavalta Oy:ssä .....	32

8.5.1	Makrokierto .....	32
8.5.2	Kuparipiirin arseeni .....	32
8.5.3	Nikkelipiirin arseeni .....	33
8.5.4	Pesuhappopiirin arseeni .....	33
8.6	Lauhteenkäsittelyn nykytilan selvittäminen .....	34
8.7	Lauhteen analysointi.....	36
8.7.1	Näytteenotto ja -käsittely .....	36
8.7.2	Raudan ja arseenin spesiaatio.....	37
8.7.3	Muiden aineiden määrittäminen .....	38
9	Tulokset .....	39
9.1	Lauhteenkäsittelyn haasteet .....	39
9.1.1	Historiallisen aineiston analyysi.....	39
9.1.2	Haasteet henkilökunnan näkökulmasta.....	41
9.2	Lauhteenkäsittelyn toiminnan seuranta .....	42
9.2.1	Käsittelyyn tulevan arseenin määrä ja sen jakeet .....	42
9.2.2	Fe/As-moolisuhde.....	44
9.2.3	pH:n vaikutus saostumiseen.....	46
9.2.4	Käsitellyn lauhteen liukoisen arseenin määrään vaikuttavat tekijät..	47
9.2.5	Ferrosulfaatin syötön tarkkuus .....	48
9.2.6	Lauhteen sisältämät muut aineet .....	48
10	Pohdinta.....	50
10.1	Sakan koostumus.....	50
10.2	Kammiosuotopuristimella kuivatun sakan vaikutukset lauhteenkäsittelyn toimintaan .....	51
10.3	Fe/As-moolisuhde .....	52
10.4	pH:n vaikutus .....	54
10.5	Hapettuminen reaktoreissa.....	55
11	Loppupäätelmät.....	56
	Lähteet.....	57
	Liite 1: Arseenin määrittäminen liuosnäytteistä.....	62
	Liite 2: Raudan määrittäminen liuosnäytteistä.....	64
	Liite 3: Arseenin pitoisuuden määrittäminen atomiadsorptiospektrofotometrillä.....	66
	Liite 4: Raudan pitoisuuden määrittäminen atomiadsorptiospektrofotometrillä.....	67
	Liite 5: Alkuaineiden pitoisuuden määrittäminen ICP:llä .....	68

## TERMIT JA NIIDEN MÄÄRITELMÄT

5-allas	BOHA:n läjitysalueella sijaitseva tiivisallas, jonne lauhteenkäsittelyssä muodostunut sakka pumpataan loppusijoitettavaksi.
Aikapisteanalyysi	Analyysi, jossa näytteet kerätään tiettyihin kellonaikoihin, ja jonka tarkoituksena on tutkia olosuhteiden muutosta prosessissa lyhyellä aikavälillä.
Arsenaatti	$\text{AsO}_4^{3-}$ , viidenarvoisen arseenin muodostama yleinen oksidi
Arseniitti	$\text{AsO}_3^{3-}$ , kolmenarvoisen arseenin muodostama yleinen oksidi
BAT	Best Available Technique, paras käyttökelpoinen tekniikka.
BOHA	Boliden Harjavalta Oy
Fe/As-moolisuhde	Raudan ja arseenin molaarisuuksien suhde liuoksessa. Lasketaan kokonaispitoisuuksista.
ICP	Inductively Coupled Plasma eli induktiivisesti kytketty plasma, jolla voidaan tutkia useiden alkuaineiden pitoisuus samanaikaisesti. Menetelmä perustuu näytteen atomisoitumiseen kun se saapuu spektrometriin. Atomien uloimman kuoren elektronit virittyvät kun ne kulkevat argon-plasman eli ionisoituneen argonin läpi. Alkuaineiden pitoisuus määritetään detektoimalla niiden emittoima valo kun atomien viritystila purkautuu.
Kokonaisarseeni	Suodattamattomasta kokonaisnäytteestä mitattu arseenipitoisuus.
Kokonaisrauta	Suodattamattomasta kokonaisnäytteestä mitattu rautapitoisuus.

Larox	Kammiosuotopuristin, jolla BOHA:n tehtailla erotetaan ja kuivataan pesuhapon selkeytyksen aikana muodostunutta sakkaa rikkihaposta ennen sen syöttämistä lauhteenkäsittelyyn.
Liukoinen kokonaisarseeni	Suodatetusta näytteestä mitattu arseenipitoisuus.
Liukoinen kokonaisrauta	Suodatetusta näytteestä mitattu rautapitoisuus.
NNH	Norilsk Nickel Harjavalta Oy
Pesuhappo	Laimea epäpuhtauksia sisältävä rikkihappoliuos, joka syntyy kun sulattojen prosesseista tuleva SO <sub>2</sub> -kaasu pestään kaasunpesutorneissa laimealla rikkihapolla.



# 1 JOHDANTO

Viimeisten vuosikymmenten aikana tapahtunut herääminen teollisuuden aiheuttamien ympäristöriskien suhteen on aiheuttanut monia muutoksia teollisuuden tuotantolaitoksissa. Päästöihin on alettu kiinnittää entistä enemmän huomiota metalliteollisuudessa, erityisesti metalleja sulattavissa laitoksissa, jotka käsittelevät tuottamansa rikkidioksidin rikkihappotehtaissa. Uusien päästörajoitusten vuoksi kaasuista on poistettava entistä tarkemmin pöly sekä haihtuneet ja emittoituneet metallit, kuten arseeni. Sulattojen tuotekuparissa oleva arseeni heikentää sen laatua, joten jo raaka-aineesta arseeni on poistettava ennen käsittelyä. Näiden seikkojen takia arseenijätteen määrä on kasvanut huomattavasti viime vuosikymmeninä, ja sen vaarallisuuden vuoksi sen käsittelyyn ja loppusijoittamiseen on kiinnitettävä erityistä huomiota. (Valenzuela et al. 2001.)

Arseenia on jo nykyisellään vapautunut ympäristöön runsaasti. Arseenin määrä teollisuuden prosesseissa ja sovelluksissa, ja sen kautta myös jätteissä, tulee tulevaisuudessa vielä kasvamaan, sillä esimerkiksi metalliteollisuuden raaka-aineiksi joudutaan ottamaan entistä köyhempiä sulfidimalmeja luonnonvarojen ehtyessä. Nämä malmit sisältävät tavallisesti runsaasti arseenia. Myös kehittyvien maiden teollistuminen tulee lisäämään arseenin globaalikiertoa. (Leist et al. 2000.)

Arseenipitoisten jätteiden käsittelyä ja arseenin poistamista liuoksista vaikeuttaa sen monimutkainen kemia, sillä arseeni esiintyy useilla eri hapetusluvuilla. Sitä voidaan kaikkein tehokkaimmin poistaa kun sen hapetusluku on +5. Puhtaalle arseenille on hyvin vähän käyttöä, mikäli se ylipäättään saadaan erotettua teollisuuden jätteistä. Arseenia tuotetaan huomattavasti enemmän kuin sen kysyntä on, ja tämän vuoksi sen talteenotto ja puhdistaminen ei ole taloudellisesti kannattavaa. Ongelmia jatkokäytön osalta lisää se, että arseeni pystytään harvoin puhdistamaan tarpeeksi tehokkaasti muista alkua-aineista jatkokäyttöä varten, esimerkiksi lyijy, rauta ja seleeni ovat tavallisia arseenin epäpuhtauksia. Arseenia tuotetaan lähinnä arseenitrioksidina, jota käytettiin ennen puunsuoja-aineiden valmistamiseen (CCA) sekä puhtaana arseenina, jota voidaan käyttää elektroniikkateollisuudessa. Tavallisin vaihtoehto teollisuuden prosesseissa vapautuvalle arseenille on sen sitouttaminen johonkin inerttiin materiaaliin, kuten kalkki- tai rautasakaksi, ja sen varastointi jätteenä. (Leist et al. 2000.)

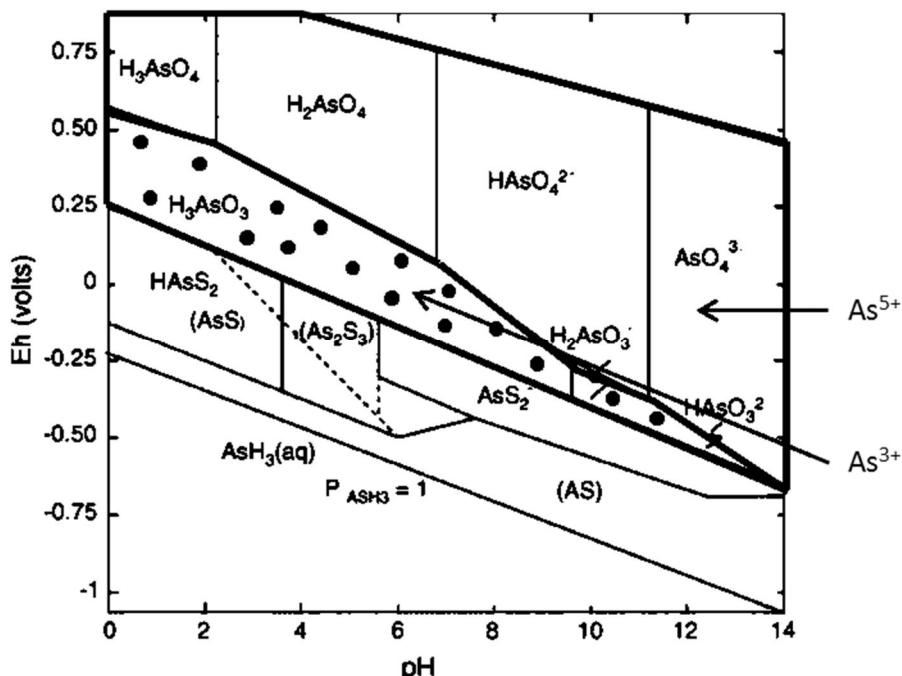
Boliden Harjavalta Oy:n (BOHA) tehtailla syntyy merkittäviä määriä arseenia sisältäviä liuoksia, jotka täytyy käsitellä niin, että niiden sisältämä arseeni muuttuu stabiiliin muotoon ja voidaan loppusijoittaa läjitysalueelle. Nämä liuokset käsitellään BOHA:n rikki-

happotehtaiden lauhteenkäsittelyssä, jossa arseeni hapetetaan, saostetaan ja stabiloidaan ferriraudan sekä kalkin avulla. Stabiloitu arseenia sisältävä liete johdetaan loppusijoitukseen läjitysalueen tiivisaltaalle.

Tämän tutkimuksen ensimmäisenä tavoitteena on selvittää lauhteenkäsittelyprosessin nykytila eli kuinka paljon arseenia prosessiin tulee, miten paljon määrä vaihtelee, pysyykö raudan pitoisuus reaktoreissa tasaisena ja miten saostusreaktio onnistuu. Lisäksi haastattelututkimuksen avulla halutaan selvittää henkilökunnan mielestä lauhteenkäsittelyprosessin ongelmallisimpia kohtia, joihin on tarkoitus etsiä ratkaisuvaihtoehtoja. Prosessissa käsiteltävistä liuoksista on tarkoitus määrittää eri hapetusluvut omaavat arseeni- ja rautajakeet, joiden perusteella tutkitaan, miten eri parametrit, kuten pH, vaikuttavat prosessin toimintaan sekä hapettumisen ja saostumisen onnistumiseen. Analyysin avulla voidaan tunnistaa ne parametrit, jotka ovat merkittävimpiä lauhteenkäsittelyn kannalta. Myös muiden raskasmetallien läsnäolo prosessissa on tarkoituksena selvittää. Tulosten perusteella prosessin olosuhteisiin ja niiden ylläpitoon voidaan kiinnittää entistä enemmän huomiota, kun tiedetään, mikä on reaktion onnistumisen kannalta merkittävää ja mikä ei. Tutkimuksen perusteella on tarkoitus tehdä muutosehdotuksia, jotka parantavat prosessin tehokkuutta sekä toimintakykyä. Rikkihappotehtaille on suunnitteilla uusi lauhteenkäsittelyprosessi, ja tämän työn tuloksia halutaan hyödyntää erityisesti sen suunnittelussa.

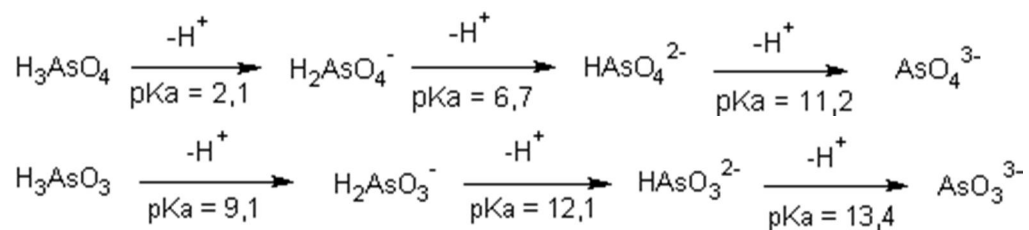
## 2 ARSEENIN KEMIA

Arseeni on maankuoren 20. yleisin alkuaine, jonka keskimääräinen pitoisuus kivilajeissa on 0,5–2,5 mg/kg. Sen moolimassa on 74,9 g/mol, tiheys 5,73 g/cm<sup>3</sup> ja kiehumispiste 613 °C. Arseeni on luonteeltaan puolimetalli, minkä vuoksi se on herkkä redox-olosuhteille ja pystyy muodostamaan oksyanioneita. Yleisimmin se esiintyy hapetusluvuilla -3, 0, +3 ja +5, jotka ovat stabiileimmat hapetusluvut. Tavallisia arseenin yhdisteitä ovat arseniitti (AsO<sub>3</sub><sup>3-</sup>), arsenaatti (AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>), arseniitin ja arsenaatin hapot ja kyseisten happojen metyylijohdannaiset sekä arsiini (AsH<sub>3</sub>). Vesiliuksissa arseeni esiintyy pääasiassa arseniittina (hapetusluku +3) ja arsenaattina (hapetusluku +5). Arseniitti ja arsenaatti voivat sitoa itseensä vetyioneita muodostaen deprotonaattisarjan. Arsenaatti on arseenin yleisin muoto hapellisissa ja hapettavissa olosuhteissa, kuten pintavesissä, ja arseniitti puolestaan hapettomissa ja pelkistävissä olosuhteissa, kuten pohjavesissä (Kuva 1). Hapetta sisältävissä vesiliuksissa arseniitin konversio arsenaatiksi on termodynaamisesti mahdollista, mutta nopeus riippuu voimakkaasti olosuhteista, vaihdellen päivistä kuukausiin. (Choong et al. 2007, Mohan & Pittman 2007, Sullivan et al. 2010.)



**Kuva 1.** Arseenin esiintymismuodot pH:n ja redox-olosuhteiden funktiona. Ympäröidyn ylemmän alueen olosuhteissa arseeni esiintyy arsenaattina eli As<sup>5+</sup>-muodossa ja alemman pisteen merkityn alueen olosuhteissa arseniittina eli As<sup>3+</sup>-muodossa. (Mohan & Pittman 2007.)

Kuten Kuvasta 1 voidaan havaita, arseenin hapetusluku määräytyy liuoksen redox-olosuhteiden sekä pH:n perusteella. pH ja redox-olosuhteet vaikuttavat myös arseenin protonaatioon. Mitä matalampi redox-potentiaali on ja mitä korkeampi pH, sitä suurempi osa arseenista on täysin deprotonoituneena arsenaattina. Arseniittien ja arsenaattien dissosiaatiota voidaan kuvata  $pK_a$ -arvojen avulla; molemmat arseniitti ja arsenaatti ovat täysin deprotonoituneita ainoastaan erittäin emäksisissä olosuhteissa (Kuva 2). Esimerkiksi arsenaatti on deprotonoituneena kun pH on korkeampi kuin 11,2. (Mohan & Pittman 2007.)



**Kuva 2.** Arsenaatin (yllä) sekä arseniitin deprotonaatiojarjat sekä kunkin dissosiaation  $pK_a$ -arvo (Mohan & Pittman 2007).

## 3 ARSEENIN ESIINTYMINEN YMPÄRISTÖSSÄ

### 3.1 Arseenin lähteitä

Oksidien lisäksi arseeni muodostaa yhdisteitä esimerkiksi rikin ja raudan kanssa, vapaa- ta arseenia esiintyy hyvin vähän. Arseenia esiintyy luonnossa yhteensä 300 mineraalis- sa, joista suurin osa esiintyy kupari-, lyijy-, sinkki-, kulta- ja uraanimalmista. Arseenia esiintyy myös luonnonvesissä, ja sen konsentraatio riippuu sekä maaperän geologisesta koostumuksesta että ympäristön likaantumisen määrästä. Arseenia huuhtoutuu vesiin arseenipitoisista kivilajeista sekä sedimenteistä. Lisäksi arseenia vapautuu ympäristöön vulkaanisen aktiivisuuden ja eroosion vuoksi. Merkittäviä määriä arseenia pääsee ympä- ristöön myös ihmisen toiminnan seurauksena. Tärkeimpiä antropogeenisiä lähteitä ovat metallien sulatus, arseenipitoisten pestisidien käyttö, puunsuoja-aineista vapautuva ar- seeni, fossiilisten polttoaineiden käyttäminen sekä teollisuusjätteiden käyttäminen maanparannusaineena. (Choong et al. 2007, Jain & Ali 2000, Vaclavikova et al. 2008.)

### 3.2 Arseeni maaperässä

Arseenia esiintyy useiden louhittavien metallien yhteydessä, esimerkiksi primaariset kupari- ja hopeamalmi sisältävät arseenia epäpuhtautena. Tavallisimmat luonnossa esiintyvät arseenimineraalit ovat arsenopyriitti FeSAs, orpimentti  $\text{As}_2\text{S}_3$  sekä realgar  $\text{AsS}$ , niistä arsenopyriitti on pääasiallinen arseenimalmi. Näiden lisäksi sitä esiintyy useissa oksidimineraaleissa. (Saxe et al. 2005.) Viidenarvoista arseenia sisältäviä arse- naattimineraaleja eli arsenaatteja tunnetaan yli 180 erilaista, joskin suurin osa niistä on harvinaisia. Suuri osa arsenaateista esiintyy sulfidimalmioiden hapettuneilla vyöhyk- keillä. Lisäksi niitä on kiteytyneenä muiden mineraalien, kuten arsenopyriitin, rautaok- sidien sekä malakiitin, pintakerrokseen. (Hudson-Edwards 2005.)

Maankuori koostuu 99 prosenttisesti kahdeksasta alkuaineesta: hapestä, piistä, alumi- nista, raudasta, kalsiumista, natriumista, kaliumista ja magnesiumista. Lähes kaikki ta- loudellisesti tärkeät alkuaineet, kuten monet metallit, esiintyvät pieninä pitoisuuksina. Taloudellisesti kiinnostavia ovat maankuoren osat, joissa metallien konsentraatiot ovat korkeita. Esiintymissä ne voivat olla esimerkiksi epäpuhtauksina tavallisimpien alkuai- neiden muodostamien mineraalien joukossa. Esiintymiä, joiden louhiminen on taludel- lisesti kannattavaa, kutsutaan malmioiksi. (Candela 2003.)

Malmioiden muodostuminen riippuu voimakkaasti kunkin alkuaineen kemiallisista ominaisuuksista, ja siitä kuinka paljon ne eroavat maankuoren tavallisimmista alkuai-

neista ja niiden muodostamista mineraaleista. Lisäksi esiintymien syntyyn vaikuttaa se, kuinka helposti alkuaine muodostaa kiinteän seoksen maankuoren yleisten mineraalien kanssa. Suurin osa taloudellisesti kiinnostavista alkuaineista esiintyy yleisten alkuaineiden kanssa kiinteässä seoksessa tai ne muodostavat eristäytyneitä faaseja yleisten alkuaineiden muodostamassa kiinteässä seoksessa. Alkalimetallit, kuten kupari, puolimetallit, kuten arseeni, sekä jalometallit, kuten kulta, eroavat ominaisuuksiltaan yleisistä alkuaineista ja sen vuoksi esiintyvät hyvin harvoissa kiinteissä seoksissa. Sen sijaan alkalimetallit esiintyvät nestefaaseina tai omina mineraaleinaan kiinteiden seosten joukossa, pieninä jyvämäisinä esiintyminä. (Candela 2003.)

Suuri osa metalleista saostuu liuoksista tai sulista seoksista sulfideina. Esimerkiksi kupari, nikkeli ja arseeni kuuluvat näihin metalleihin. Vesiliuoksissa ne kulkeutuvat muun muassa kloridikomplekseina. Arseenin hapetusluku sulfidiesiintymissä on kolme, ja sitä on tavallisesti noin 0,1 % esiintymän massasta. Kuitenkin malmioissa sen konsentraatio on 400 kertaa suurempi kuin maankuoressa keskimäärin. (Candela 2003.)

### 3.3 Arseenin kulkeutuminen

Arseenin kulkeutumiseen ympäristössä vaikuttavat monet tekijät, kuten arseenin hapetusluku, ympäristön kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet, pH ja redox-olosuhteet sekä maaperä. Ne voivat vaikuttaa arseenin kulkeutumiseen adsorption tai saostamisen kautta. Tavallisimmista arseeniyhdisteistä arsenaatti on stabiilimpi kuin arseniitti. Arseeni voi myös muodostaa kulkeutumista rajoittavia liukenemattomia yhdisteitä esimerkiksi kalsiumin, mangaanin ja rikin kanssa. Adsorptiota tapahtuu puolestaan rauta- ja alumiinioksidien sekä saven pintaan. Maaperässä arseeni voi muuntua biologisen toiminnan seurauksena myös metyloituiksi arseeniyhdisteiksi. (Saxe et al. 2005, Hudson-Edwards 2005.)

### 3.4 Terveysvaikutukset

Arseenia esiintyy luontaisesti pohjavesissä eri puolilla maailmaa. Pohjavesien arseenipitoisuudet ovat korkeampia kuin pintavesien, siksi arseenia sisältävän pohjaveden käyttö on riski. Arseenilla on suora myrkkyyvaikutus, jonka lisäksi sen on todettu olevan karsinogeeni. Monilla alueilla kaivovesi sisältääkin suosituksia enemmän arseenia, joka voi olla haitallista terveydelle. Erityisen vaikea tilanne on Intiassa ja Bangladeshissa, joissa talousvetenä käytettävä pohjavesi voi sisältää arseenia jopa 500 µg/l, kun WHO:n raja-arvo juomavedelle on 10 µg/l. Esimerkiksi Yhdysvalloissa on yhteensä 74 000 talousvedenlähdetä, joista 5 000:n arseenipitoisuus on suurempi kuin WHO:n raja-arvo. (Sullivan et al. 2010, Vaclavikova et al. 2008.) Myös Lounais-Suomen tietyillä alueilla kaivovesien arseenipitoisuus on korkea. Vuosina 1993-1994 tehdyissä tutkimuksissa tutkitujen kaivojen veden arseenipitoisuus oli välillä 17-980 µg/l. (Mandal & Suzuki 2002.)

Arseeniyhdisteiden haitallisuus ympäristössä johtuu niiden myrkyllisyydestä. Myrkyllisyys voi ilmetä joko akuutisti tai sub-akuutisti. Pitkäaikainen altistus arseenille johtaa krooniseen arseenimyrkytykseen. Akuutisti ilmenevän arseenimyrkytyksen oireita ovat suun ja nielun kuivuus sekä polttelu, dysfasia, vatsakivut, oksentaminen, ripuli sekä hematuria, joista voi seurata elimistön kuivuminen. Sub-akuutisti ilmenevän myrkytyksen oireet ovat puolestaan hengityselimistöön, ruuansulatuskanavaan, verenkiertoelimistöön, hermostoon ja hematopoieettiseen järjestelmään liittyviä. Esimerkiksi oksentelu, kovat kivut, hermostollinen heikkous sekä käsien ja jalkojen pistely ovat sub-akuutin arseenimyrkytyksen oireita. Krooninen arseenimyrkytys havaitaan kohonneesta virtsan arseenipitoisuudesta, ja se voi johtaa sisäelinten, kuten maksan ja munuaisten, suuren-  
tumiseen sekä syöpään. Kolmenarvoinen arseeni on 60 kertaa myrkyllisempää kuin viidenarvoinen arseeni. Lisäksi orgaaniset arseeniyhdisteet ovat paljon haitattomampia kuin epäorgaaniset arseniitti ja arsenaatti. (Choong et al. 2007, Jain & Ali 2000, Vaclavikova et al. 2008.)

## **4 ARSEENIN POISTAMINEN TEOLLISUUDEN JÄTEVESISTÄ**

### **4.1 Vaihtoehdot arseenipitoisten jätevirtojen käsittelylle**

Arseenia sisältäviä jätevirtoja syntyy pääosin teollisuuden eri toimialoilla. Merkittäviä määriä arseenipitoista jätettä tuottaa metalliteollisuus, joka käsittelee arseenipitoisia malmeja ja niistä tuotettuja jakeita. Lisäksi kemian- sekä lääketieteellisyys tuottavat arseenipitoisia jätevirtoja. Kemianteollisuuden tuottaman arseenipitoisen jätteen määrä on vähentynyt, sillä aiemmin tuotettujen arseenipitoisten torjunta-aineiden sekä puunsuoja-aineiden valmistus on lopetettu. (Mandal & Suzuki 2002.)

Arseenipitoiset jätteet ja jätevedet voidaan käsitellä kolmella eri tavalla. Vaihtoehtoja ovat arseenin konsentroiduksi ja hallinta, arseenipitoisen jäteveden laimentaminen sekä jätteen sitominen ja eristäminen ympäristöstä. Ensimmäisen vaihtoehdon ongelmana ovat sen kustannukset sekä sen turvallisuus. Kustannuksia nostaa se, että puhdistetun ja konsentroidun arseenin markkinat ovat pienet, minkä vuoksi teknologiaan ei haluta panostaa. Toisaalta konsentroidun arseenin säilöminen on erittäin riskialtista. Arseenipitoisen jäteveden laimentaminen sekoittamalla se muihin vesivirtoihin ei nykyään puolestaan ole enää vaihtoehto, vaikka sen avulla saataisiinkin jäteveden arseenipitoisuus alittamaan luparajat. (Leist et al. 2000.)

Käytännössä turvallisin ja tehokkain vaihtoehto arseenipitoisen jätteen käsittelyyn on arseenin sitouttaminen ja eristäminen ympäristöstä. Tavallisesti tämä tapahtuu stabiloinnin avulla, minkä jälkeen jätteet loppusijoitetaan esimerkiksi maan täyteaineeksi. USEPA:n mukaan arseenin sitouttaminen sementtiin on BAT-tekniikkaa. Käytännössä arseenipitoiset jätevedet käsitellään ensin jollakin sopivalla menetelmällä, jonka seurauksena syntyy arseenin suhteen konsentroitunut sakka tai liete, joka sitten stabiloidaan. (Leist et al. 2000).

### **4.2 Yleisiä menetelmiä arseenin poistamiseksi jätevesistä**

Arseenia voidaan poistaa vedestä usein eri menetelmin. Suurin osa käytetyistä menetelmistä soveltuu parhaiten sellaisen veden käsittelyyn, jonka arseenipitoisuus on alhainen, eli käytännössä talousvedeksi tarkoitetun veden käsittelyyn. Yksi käytetyimmistä menetelmistä, jolla käsitellään alhaisia arseenipitoisuuksia sisältäviä vesiä, on koagula-



tion ja flokkulaation yhdistelmä. Koagulantteina voidaan käyttää joko rauta- tai alumiinisuoloja, joista ferrisulfaatin käyttö on taloudellinen ja tehokas vaihtoehto. Menetelmän tehokkuuteen vaikuttaa käsiteltävän liuoksen pH. Arseenia voidaan poistaa vedestä myös ioninvaihdon ja adsorption avulla, mutta nämä menetelmät soveltuvat pienien pitoisuuksien poistamiseen vesiliuoksista. Käsittelyssä käytettävissä ioninvaihtokolonneissa käytetään vaihtoioneina kloridi-ioneita. Menetelmän käyttöä rajoittavat erityisesti ioninvaihtoa häiritsevät sulfaatti-ionit. Arseenin poistoon adsorptiolla voidaan käyttää esimerkiksi aktiivihiihtä, zeoliittejä sekä erilaisia halpoja adsorbentteja. Tehokkaan arseenin poiston takaamiseksi liuoksen pH:n tulee olla säädetty. Myös nanosuodatusta sekä käänteisosmoosia voidaan käyttää arseenin poistamiseksi matalapitoisista vesistä, tällöin tuloksena on erittäin puhdasta vettä. (Choong et al. 2007, Leist et al. 2000.)

Kun arseenipitoisuus on suuri, tehokkain ja samalla taloudellisin vaihtoehto on arseenin saostaminen. Tuloksena syntyvät väkevät sakat ja lietteet täytyy stabiloida ja loppusijoittaa, mikä lisää kustannuksia tiukkojen määräysten vuoksi. Saostuskemikaaleina voidaan käyttää alumiini- tai rautayhdisteitä sekä kalkkia. Kaikissa menetelmissä arseeni täytyy hapettaa viidenarvoiseksi mahdollisimman tehokkaan saostumistuloksen aikaansaamiseksi. Kolmenarvoisen raudan suolat, ferriyhdisteet, ovat käytetyimpiä saostuskemikaaleja. Niitä käytettäessä syntyy ferrioksohydridien, arseenin ja arsenaattien muodostamia saostumia. Myös kalkkia voidaan käyttää korkeilla pH-alueilla tapahtuviin saostuksiin, jolloin syntyy kalsiumhydroksidien ja –arsenaattien muodostamia alkalisia sakkoja. Näiden menetelmien lisäksi myös elektrokemiallisia menetelmiä voidaan soveltaa arseenipitoisen veden käsittelyssä. (Choong et al. 2007, Leist et al. 2000.)

## **4.3 Arseenin ja raudan muodostamat sakat**

### **4.3.1 Saostaminen**

Saostamisella tarkoitetaan liuenneiden aineiden muuntamista liukenemattomaan muotoon olosuhteita, kuten lämpötilaa, pH:ta tai redox-olosuhteita, muuttamalla ja säätämällä sekä saostuskemikaaleja eli koagulantteja käyttämällä. Saostumisprosessi koostuu kolmesta vaiheesta: säätö- ja saostuskemikaalien sekoittamisesta käsiteltävään veteen, kiinteiden partikkeleiden muodostumisesta koagulaation ja flokkulaation kautta sekä niiden erottamisesta käsitelystä vedestä. (U.S. EPA 2002.)

Kiinteät partikkelit voivat muodostua joko suoraan saostumalla tai keraosaostumisen kautta. Suorassa saostumisessa koagulantti ja poistettava aine muodostavat liukoisuustuloan vastaavan niukkaliukoisen yhdisteen. Reaktion ollessa tasapainotilassa liuokseen jäävät pitoisuudet määräytyvät yksiselitteisesti liukoisuustulon edellyttämien konsentraatioiden mukaisesti, ja siten myös muodostuvan sakan määrä ja jäännöspitoisuudet käsiteltyssä vedessä ovat ennustettavissa. Tämä mekanismi on tyypillisin puhtaiden ke-

mikaaliliuosten käsittelyssä, kun taas heterogeenisten kemiallisten liuosten käsittelyssä merkittävä mekanismi on keraaostuminen. (U.S. EPA 2002.)

Keraaostumisessa varsinaisen saostumisytimen muodostaa lisätyn koagulantin niukka-liukoinen yhdiste, tyypillisesti metallihydroksidi tai –sulfidi. Poistettavat epäpuhtaudet, jotka voivat olla joko liukoissa, kolloidisissa tai suspendoituneissa muodossa, adsorboituvat sopivissa olosuhteissa jo saostuneiden partikkelien pinnalle. Adsorptio saostusytimien pintaan perustuu sähkökemiallisiin varauksiin sekä keraaostumien määrään, joten jäännöspitoisuuksien ennustaminen on merkittävästi vaikeampaa kuin liukoisuustasapainoon perustuvissa prosesseissa. Tähän tarkoitukseen voidaan kuitenkin käyttää esimerkiksi Langmuirin adsorptioisotermiä. Suurimmassa osassa saostumiseen perustuvissa jätevedenkäsittelyprosesseissa esiintyy sekä suoraa saostumista että keraaostumista, (U.S. EPA 2002.)

Teollisuuden väkevien, runsaasti arseenia sisältävien, jäte- ja prosessivesien yleisin käsittelymenetelmä perustuu arseenipitoisten sakkojen muodostamiseen viisiarvoisten arsenaattien yhdisteinä sekä arseenin adsorboitumiseen koagulanttina käytetyn ferriraudan hydroksideihin. Niukkaliukoimmat saostumat saadaan aikaan viidenarvoisella arseenilla, joten prosessien ensimmäisenä vaiheena on tavallisesti arseenin hapettaminen viidenarvoiseksi. Suorassa saostumisessa muodostuvat stabiilit arseeniyhdisteet vaativat muodostuakseen korkean lämpötilan ja paineen, joita ei aina pystytä toteuttamaan helposti ja taloudellisesti. Niukkaliukoisten metalliarsenaattien saostamista on tutkittu laajasti. Näiden yhdisteiden pitkäaikaista stabiiliteettia heikentää se, että useissa arsenaatin ja metallin yhdisteissä arsenaatti korvautuu ajan myötä karbonaatilla hiilidioksidin vaikutuksesta. Samalla arseeni vapautuu takaisin ympäristöön. Kolmenarvoinen rauta ei muodosta hiilidioksidin kanssa arsenaatteja stabiilimpia karbonaatteja, joten ferrirauta on paras ja turvallisin vaihtoehto arsenaattien saostamiseen. (Welham et al. 2000.)

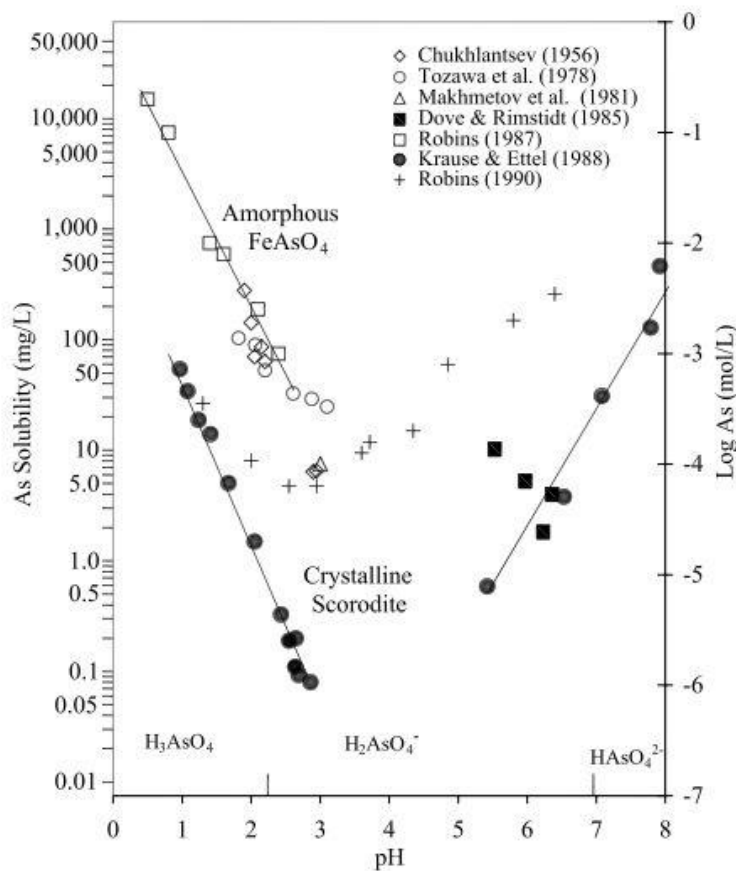
#### 4.3.2 Ferriarsenaatti

Ferriraudan reagoidessa arsenaatin kanssa muodostuu kompleksi-ioneita,  $\text{FeH}_2\text{AsO}_4^{2+}$  ja  $\text{FeHAsO}_4^+$ , sekä ferriarsenaattia,  $\text{FeAsO}_4$ , joka saostuu vähitellen olosuhteiden niin salliessa. Ferriarsenaatin muodostumista ja kemiaa on tutkittu runsaasti. Muodostumistilassa ferriarsenaatti on amorfista, mutta se kiteytyy vähitellen muodostaen skorodiittia,  $\text{FeAsO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ . Molemmat, amorfinen ferriarsenaatti sekä skorodiitti ovat hyvin niukkaliukoisia ja niiden liukoisuustulo on määritetty useissa eri tutkimuksissa (Taulukko 1). Puhtaan ferriarsenaatin ja skorodiitin valmistuksen vaikeuden vuoksi määrittelyssä arvoissa on jonkin verran eroja.

**Taulukko 1.** Skrodiitin sekä ferriarsenaatin liukoisuustuloja, jotka on määritetty eri tutkimuksissa.

skorodiitti $\text{FeAsO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$		amorfinen $\text{FeAsO}_4$	
$K_{\text{sp}}$	lähde	$K_{\text{sp}}$	lähde
$3,89 \pm 1,36 \times 10^{-25}$	Krause & Ettel 1988	$1,29 \times 10^{-23}$	Hudson-Edwards 2005
$1,29 \times 10^{-26}$	Hudson-Edwards 2005	$1,0 \times 10^{-23}$	Langmuir et al. 2006
$1,48 \times 10^{-26}$	Langmuir et al. 2006		

Skorodiittia esiintyy myös luontaisesti maaperässä, ja se on stabiili hapellisissa ja happamissa olosuhteissa. Se vaatii kiteytyäkseen tehokkaasti korkean lämpötilan, mutta sen muodostumista ja liukoisuutta on tutkittu myös alemmissa lämpötiloissa, joissa kiteytyminen on hyvin hidasta. Tietyissä oloissa kiteytymistä tapahtuu lämpötilasta riippumatta. Amorfinen ferriarsenaatti on liukoisuustulojen perusteella liukoisempaa kuin täysin kiteinen skorodiitti, ja kiteisyysasteen kasvaessa liukoisuus pienenee, joten skorodiitti on termodynaamisesti stabiilein muoto. (Hudson-Edwards 2005, Sullivan et al. 2010, Welham et al. 2000.) Molempien, ferriarsenaatin ja skorodiitin, liukoisuus on matalimmillaan hapahkoissa olosuhteissa (Kuva 3), pH:n ollessa välillä 3-5 (Langmuir et al. 2006).



**Kuva 3.** Ferriarsenaatin ja skorodiitin liukoisuus pH:n funktiona eri tutkimuksissa (Langmuir et al. 2006).

### 4.3.3 Ferriarsenaatin stabiilisuuteen vaikuttavat tekijät

Arsenaatin saostumiseen ferriarsenaattina ja muodostuneen sakan stabiilisuuteen vaikuttavat erityisesti liuoksen pH sekä raudan ja arseenin välinen moolisuhde. Fe/As-moolisuhteen on useissa tutkimuksissa todettu olevan tärkein muuttuja saostumisen kannalta, ja sen optimi-pH:n on todettu riippuvan tästä suhteesta. Mitä suurempi Fe/As-suhde on, sitä stabiilimpia muodostuneet ferriarsenaattisaostumat ovat. Normaalioloissa optimisuhteen on todettu olevan 3-4, ja sitä vastaava optimi-pH on puolestaan noin 5. Suhteen kasvaessa tätä suuremmaksi pysyvät saostumat stabiileina myös hyvin alkalisissa olosuhteissa. Jos suhde on alle 2, saostumat eivät ole stabiileita neutraalissa eivätkä emäksisessä ympäristössä. Verrattaessa stoikiometrista suhdetta sekä suhdetta 4, todettiin ferriarsenaatin liukoisuuden olevan stoikiometrisessa tilanteessa satakertainen. Vaikka liuoksen Fe/As-suhde pidettäisiin saostumisen aikana ja sen jälkeen optimaalisena, sakan pitkäaikainen stabiilisuus riippuu siitä, kuinka suuri osa amorfisesta ferriarsenaatista kiteytyy lopulta skorodiitiksi. (Papassiopi et al. 1996, Welham et al. 2000, Vircikova et al. 1995.)

Tietyt liuoksen muut komponentit vaikuttavat ferriarsenaatin saostumiseen ja muodostuneiden saostumien stabiilisuuteen. Esimerkiksi  $\text{CaCO}_3$ :n lisääminen liuokseen pitää pH:n neutraalina tai alkalisena, minkä seurauksena viidenarvoisen arseenin liukoisuus kasvaa hieman, mutta toisaalta se vähentää haitallisemman kolmenarvoisen arseenin ja muiden raskasmetallien vapautumista saostumista. (Seidel et al. 2005.) Myös sulfaatti-ionit, joita liuokseen tulee esimerkiksi käytettäessä ferri- tai ferrosulfaattia koagulanttina, vaikuttavat arsenaatin saostumiseen. Vaikutus on huomattavissa erityisesti silloin, kun sulfaatti-ioneita sisältävää liuosta neutraloidaan lisäämällä jotakin kalsiumia sisältävää yhdistettä, kuten  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Tällöin sulfaatit saostuvat kipsinä,  $\text{CaSO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ . Kipsin saostumisen on todettu alentavan liuokseen jäävän arseenin konsentraatiota jopa 500 kertaa pienemmäksi kuin silloin kun sitä ei käytetä, joten sen avulla pystytään tehostamaan arsenaatin saostamista huomattavasti. (Papassiopi et al. 1996.) Silikaatin sen sijaan on todettu kasvattavan hieman arsenaatin liukoisuutta kun saostaminen tapahtuu ferrikloridin avulla. Toisaalta tämä vaikutus häviää kun liuoksen pH laskee ja jos läsnä on kalsium- ja magnesiumioneita. (Mena et al. 2000.)

Sen lisäksi, että kalsium voi edistää ferriarsenaatin muodostumista liuoksessa, voi se myös muodostaa arseenin kanssa niukkaliukoisia yhdisteitä, kalsiumarsenaatteja. Niitä muodostuu tehokkaimmin, kun liuoksen pH on alkalinen, ja korkeassa pH:ssa ne ovat stabiileimpia. Pysyviä kalsiumarsenaatteja voi saostua useita ja yhteistä niille kaikille on se, että ne ovat hydratoituneita eli sisältävät kidevettä. Suurin osa vaatii muodostuakseen arseenin ja kalsiumin välisen moolisuhteen 1,5-2 ja pH:n välille 7-12. Monet metallit, kuten magnesium, voivat häiritä kalsiumarsenaattien saostumista. (Bothe & Brown 1999.)

#### 4.3.4 Ferriarsenaatin muuntuminen skorodiitiksi

Täysin kiteistä skorodiittia syntyy silloin, kun lämpötila on yli 105 astetta, joten yleisimmissä vesihuollon ja metallurgian sovelluksissa ferriarsenaattia ei pystytä taloudellisesti muuttamaan skorodiitiksi. Skorodiitin valmistuslämpötilaa on voitu laskea jossain määrin käyttämällä hyväksi erilaisia liuoskoostumuksia sekä esimerkiksi sekoittamista. Alimmillaan valmistuslämpötila on ollut 25 °C. Skorodiitin Gibbsin vapaa energia on pienempi kuin amorfisen ferriarsenaatin, joten termodynaamiikka suosii ferriarsenaatin muuntumista skorodiitiksi ajan kuluessa. (Langmuir et al. 2006, Paktunc et al. 2008, Welham et al. 2000.)

Lämpötilan lisäksi myös pH:n on todettu vaikuttavan voimakkaasti skorodiitin muodostumisnopeuteen amorfisesta ferriarsenaatista. Matalimmassa pH:ssa muodostuminen on nopeinta. Kiteytyminen on aluksi eksponentiaalista, mutta nopeus hidastuu ajan kuluessa, joten kiteytymisprosessia voidaan kuvata Ostwaldin kypsyamisprosessin avulla. Kun liuos tulee kylläiseksi ferriarsenaatin suhteen, ferriarsenaatin kiteytyminen skorodiitiksi alkaa. Tämä amorfinen vaihe esiintyi aina ennen kiteytymistä pH:sta riippumatta. Faasisimuutos tapahtuu todennäköisesti liukenemisen ja uudelleen saostumisen kautta, minkä jälkeen skorodiitin kidekoko kasvaa aggregaation kautta. Ajan kuluessa Fe/As-suhde liuoksessa alkaa laskea, mikä johtuu todennäköisesti ferrioksyhydroksin muodostumisesta. (Paktunc et al. 2008.) Muodostumisnopeuden lisäksi pH vaikuttaa myös muodostuneen skorodiitin stabiilisuuteen; jotta skorodiitti pysyisi stabiilina, on liuoksen pH:n pysyttävä välillä 2-6. (Paktunc & Bruggeman 2010, Welham et al. 2000.)

Muodostuneen skorodiitin stabiilisuuteen vaikuttavat myös muut ympäristötekijät. Skorodiitti alkaa esimerkiksi hajota jos liuoksen redox-potentiaali laskee alle 100 mV eli olosuhteet muuttuvat pelkistäviksi ja ferrirauta pelkistyy ferroraudaksi. Tällaiset olosuhteet vallitsevat hapettomissa olosuhteissa. Skorodiitti on huomattavasti ferriarsenaattia stabiilimpi kaikissa olosuhteissa. Liukenemista voidaan estää pitämällä ympäristön ferrirautapitoisuus tarpeeksi korkeana, jolloin arseenin aktiivisuus ja samalla konsentraatio on alimmillaan. Hapellisissa olosuhteissa on ongelmana myös skorodiitin muuntuminen götiitiksi, jolloin arseeni vapautuu kiinteästä faasista takaisin liuokseen. (Paktunc & Bruggeman 2010, Welham et al. 2000.)

#### 4.3.5 Ferriarsenaatin rakenne

Ferriarsenaattisakan rakenne ei ole täysin tunnettu; sakan partikkelikoko on pieni ja sen rakenne heterogeeninen. Partikkelit ovat usein klusteroituneet ja yhden partikkelin koko on keskimäärin 50-100 nm. Todennäköisesti sakka koostuu useammasta kuin yhdestä eri yhdisteestä, joita ovat ainakin ferriarsenaatti sekä ferrihydriitti, johon on adsoboitunut arsenaattia. Skorodiitin kiderakenne sen sijaan on tunnettu, siinä eristäytyneet FeO-oktaedrit ovat sitoutuneena arsenaatin tetraedrarakenteeseen. Skorodiittia on tunnistettu kahta eri partikkelikokoa, 45 nm ja 1,2 µm, joiden liukoisuudet eivät juuri eroa toisis-

taan. Ferriarsenaatin koordinaatiolukujen perusteella se ei kuitenkaan voi olla rakenteeltaan samanlaista kuin skorodiitti. Ferriarseenatin on todettu olevan rakenteeltaan samankaltaista ferrisulfaattimineraalien kanssa. Se koostuu siis polymeereistä, joissa FeO-oktaedrit ovat sitoutuneet kulmiensa kautta arsenaattitetraedrien kulmiin. (Paktunc & Bruggeman 2010, Paktunc et al. 2008, Welham et al. 2000.)

Kun ferriarsenaatin annetaan saostua pH:ssa 4,5 Fe/As-suhdetta kasvattaen, alkavat sakan rakenne sekä väri muuttua ajan kuluessa, mikä voi viitata enemmän kuin yhden yhdisteen läsnäoloon sakassa. Sekä ferriarsenaatti että skorodiitti ovat stabiileita tätä pH:ta happamammissa olosuhteissa. pH:ssa 4,5 ne voivat liueta, minkä jälkeen vapautuneet FeO-oktaedrit voivat polymeroitua ja muodostaa ferrihydriittiä, joka voi adsorboida arsenaattia. Muodostuneen ferrihydriitin määrä on suoraan verrannollinen ferriraudan ylimäärään liuoksessa, ja jos liuoksen Fe/As-suhde on suurempi kuin 5, ei ferriarsenaattia havaita sakassa ollenkaan. Onkin todennäköistä, että ferriraudan ja arsenaatin muodostamat sakat koostuvat olosuhteista riippuen ferriarsenaatista, vähäisestä määrästä skorodiittia sekä arsenaattia adsorboineesta ferrihydriitistä. (Paktunc et al. 2008.)

#### 4.3.6 Arsenaatin adsorptio ferrihydriitin pintaan

Ferrihydriitti,  $\text{FeHO}_8 \times 4 \text{H}_2\text{O}$ , on raudan ja veden muodostamissa systeemeissä yleisesti esiintyvä kiinteä faasi, joka koostuu hieman kiteytyneestä ja hydratoituneesta ferrioksidista. Se toimii vesiliuoksissa adsorbenttinä, ja pystyy adsorboimaan pintaansa useita eri anioneja ja kationeja, kuten arsenaattia, arseniittiä ja metalli-ioneita. Koska ferrihydriitin partikkelikoko vaihtelee, vaihtelevat myös sille määritetyt ominaispinta-alan arvot. Tavallisesti ominaispinta-ala vaihtelee välillä  $150\text{--}600 \text{ m}^2/\text{g}$ . Ferrihydriitti kiteytyy aina vähitellen götiitiksi ja hematiitiksi, jotka ovat raudan oksideita. Adsorboituneet ionit voivat hidastaa ja jopa estää tämän faasimuutoksen stabiloimalla ferrihydriitin. Esimerkiksi arsenaatin on todettu estävän ferrihydriitin kiteytymistä götiitiksi tai hematiitiksi. Arsenaatti adsorboituu ferrihydriitin pintaan suoraan koordinoitumalla pinnalla olevien positiivisesti varautuneiden ferrirauta-ionien kanssa. (Jambor & Dutrizac 1998, Violante et al. 2007, Welham et al. 2000.)

Useissa tutkimuksissa on todettu, että optimaalisin Fe/As-moolisuhde arsenaatin saostamiseksi liuksesta vaihtelee välillä 3-4. Muodostuvan sakan ferriarsenaatin ja ferrihydriitin suhde vaihtelee Fe/As-suhteen mukaisesti. Ferrihydriittiä alkaa muodostua kun pH on korkeampi kuin 2. Sen muodostumisen seurauksena liuos ei ole enää kylläinen ferriarsenaatin suhteen ja aiemmin muodostunutta ferriarsenaattisakkaa liukenee, minkä seurauksena puolestaan enemmän ferrihydriittiä saostuu. Samalla arsenaattia adsorboiva ferrihydriittipinta-ala kasvaa, ja entistä enemmän arsenaattia voi sitoutua ferrihydriitin pinnalle. Tämä onkin todennäköisesti erittäin merkittävä mekanismi arseenin poiston kannalta. Optimaalinen Fe/As-moolisuhde merkitsee siis sitä, että raudan konsentraatio on tarpeeksi suuri ferrihydriitin saostumiselle ja arseenin adsorptiolle syntytilassa olevaan ja korkean varaustilan omaavaan amorfiseen ferrihydriittiin. (Paktunc et al. 2008.)

Ferrihydriitin adsorbointikyky riippuu sen partikkelikoosta; pienet partikkelit adsorboivat enemmän arsenaattia kuin suuret. Toisaalta pienet partikkelit saattavat polymerisoi-  
tua suuremmiksi ja siten osa adsorboituneesta ferriarsenaatista voi irrota desorption  
kautta. Adsorboituminen voi kuitenkin hidastaa tai estää polymeraatiota. Tämä vaikutus  
on havaittu erityisesti silloin, kun Fe/As-suhde on pieni. Arsenaatin adsorptio ferrihyd-  
riitin pintaan on luonteeltaan irreversiibeliä, sillä muut kilpailevat ionit eivät juuri pysty  
irrottamaan sitä ferrihydriitin pinnalta. Tämän takia ferrihydriitti on tehokas matriisi  
arsenin poistamiseen liuksesta. (Paktunc et al. 2008.)

Adsorption nopeus ferrihydriitin pintaan riippuu alkuperäisen liuoksen Fe/As-suhteesta.  
Mitä suurempi suhde on, sitä nopeammin tasapaino saavutetaan, vaikka adsorptio on  
aluksi hyvin nopeaa myös pienen Fe/As-suhteen omaavilla liuksilla. Kun verrattiin  
sulfaatti- ja nitraattipitoisten liuosten sisältämän arsenaatin adsorptiota ferrihydriitin  
pintaan, todettiin, että sulfaattipitoisesta liuksesta adsorptio on paljon tehokkaampaa.  
Tämä ero korostuu erityisesti kun Fe/As-suhde on matala, sillä korkeilla suhdeluvuilla  
ferrihydriitin määrä on suuri arsenaatin määrään verrattuna. Fe/As-suhteen ja anionien  
lisäksi adsorptio riippuu liuoksen pH:sta, sillä matalassa pH:ssa ferrihydriitin pinta saa  
positiivisen varauksen ja siten adsorboi tehokkaammin negatiivisesti varautuneita arse-  
naatti-ioneita. (Jia & Demopoulos 2005.)

Arsenaatin lisääntynyt adsorptio sulfaattipitoisesta liuksesta selittyy todennäköisesti  
sulfaatin adsorboitumisella ferrihydriitin pintaan, minkä seurauksena arsenaatti-ioneiden  
sitoutumispaikkojen määrä ferrihydriitin pinnalla kasvaa. Sitoutumispaikkojen määrän  
kasvu perustuu siihen, että sulfaatti-ionit pystyvät pienentämään arsenaatti-ionien sitou-  
tumista häiritsevää steeristä estettä. Arsenaatin adsorptio tapahtuu ioninvaihdon kautta  
siten, että sitoutunut sulfaatti-ioni vaihtuu arsenaatiksi. Vaihtuminen on tehokkainta  
alkalisemmissä olosuhteissa. Vielä tehokkaampi adsorptio saadaan aikaan lisäämällä  
kalsiumia sulfaattipitoiseen liukseen, mikä osoittaisi kalsiumioneiden osallistumisen  
adsorptioprosessiin, mahdollisesti muodostamalla kipsiä sulfaatti-ioneiden kanssa. Kal-  
siumionit myös pystyvät estämään arsenaatin desorptiota pH:n noustessa. Pelkkien ar-  
senaatin ja ferrihydriitin muodostama kompleksi on herkkä pH:n muutoksille ympäris-  
tössä. (Jia & Demopoulos 2005.)

Liukenemattoman arseeniyhdisteen muodostuminen voi siis tapahtua kahdella eri me-  
kanismilla, adsorptiolla ja saostumisella. Näistä adsorptiota voi tapahtua yksinäänkin,  
tällöin arseeni adsorboituu ferrihydriitin pintaan. Saostumista puolestaan ei todennäköi-  
sesti tapahdu pelkästään. Saostumisen aikana arseeni saostuu, kun sitä ja ferrirautaa  
sisältävä liuos neutraloidaan esimerkiksi kalkilla, minkä lisäksi sitä poistuu liuksesta  
myös adsorboitumalla ferrihydriitin pintaan. Saostumisen ja adsorption yhdistelmä on  
pelkkää adsorptiota tehokkaampi tapa poistaa arseenia liuksesta. (Jia & Demopoulos  
2005.)

## 5 ARSEENIPITOISTEN JÄTTEIDEN STABILOINTI

### 5.1 Stabilointi menetelmänä

Stabiloinnilla tarkoitetaan vaarallisten aineiden tai jätteiden muuntamista vaarattomampaan, usein kiinteään, muotoon, ennen niiden loppusijoitusta esimerkiksi maanparannusaineena tai jätestatuksen omaavana materiaalina. Sitä on käytetty teollisten jätteiden, pilaantuneen maan ja tuhkan käsittelyssä. Stabiloinnin avulla pyritään siis estämään vaarallisten aineiden vapautuminen ympäristöön. Jotkin jätteet täytyy stabiloida myös ennen sijoittamista esimerkiksi kaatopaikalle. Arseenin haitallisuuden vuoksi myös se täytyy stabiloida ennen loppusijoittamista. Jotta arseenia ei vapautuisi stabiloidusta jätteestä liikaa ympäristöön, pitää sen huuhtoutumisen pysyä asetettujen raja-arvojen alapuolella, jotta menetelmää voidaan pitää turvallisena. (Dutré & Vandecasteele 1995, Leist et al. 2000.)

Stabilointitekniikoita ovat arseenin sekoittaminen sementtiin ilman apuaineita ja erilaisten apuaineiden kanssa, joita ovat esimerkiksi ferrorauta, ferrirauta, kalkki, lentotuhka ja silikaatit sekä kyseisten aineiden seokset. Myös polymeerien käyttöä stabiloinnin apuaineina sekä arseenin sitouttamista kuonaan on tutkittu. Muita stabilointimenetelmiä ovat pelkkään kalkkiin perustuva prosessi, sitouttaminen bitumimassaan, emulsiopohjainen asfalttiprosessi, ruiskuttaminen polyetyleeniin sekä vitrifikaatio. Kuitenkin, arseenin monimutkaisen kemian vuoksi, samanlainen stabilointiseos ei välttämättä toimi erilaisille arseenipitoisille jätteille, vaan sopiva resepti on määritettävä kunkin tyyppiselle jätteelle erikseen. (Leist et al. 2000.)

Riippumatta siitä minkälaisia aineita tai niiden yhdistelmiä stabiloinnissa käytetään, ovat sen tavoitteet samat. Ensinnäkin tavoitteena on tuottaa yhtenäinen kiinteä massa. Toisekseen vaarallisten aineiden huuhtoutumista veteen tuotetusta massasta pyritään estämään muodostamalla liukenemattomia yhdisteitä. Huuhtoutumista ja kulkeutumista pyritään estämään myös pienentämällä massan pinta-alaa. Lisäksi jätteen käsiteltävyyttä ja fyysisiä ominaisuuksia pyritään parantamaan. Ideaalitilanteessa haitalliset aineet muutettaisiin vielä haitattomaan muotoon. (Dutré & Vandecasteele 1995.)



## 5.2 Arseenin stabilointi sementin ja kalkin avulla

Sementti yksinään ja apuaineiden kanssa on käyttökelpoinen matriisi arseeniyhdisteiden stabilointiin. Arseeni muodostaa sementissä esiintyvän kalsiumin kanssa kalsiumarseenaatteja, joiden ongelmana on arseenin korvautuminen karbonaatilla ajan kuluessa. Betoneissa kyseinen reaktio on kuitenkin hyvin hidas. Tämän takia myös pelkkä sementti käy stabilointiin. (Akhter et al. 1997, Leist et al. 2000.)

Tehokkain apuaine on kuitenkin kalkki (Dutré & Vandecasteele 1995). Kuten todettu aiemmin, se ei kuitenkaan yksinään riitä stabilointiaineeksi, vaan arseenin korvautumisen karbonaatilla estämiseksi tarvitaan sementtiä (Camacho et al. 2009, Palfy et al. 1999). Kalkin teho perustuu liukenemattoman kalsiumarsenaatin muodostumiseen sekä siihen, että kalsiitti voi sulkea muodostetun massan huokokset, jolloin arseenin huuhtoutuminen estyy (Singh & Pant 2006). Kalkin käyttäminen on erittäin perusteltua esimerkiksi tilanteissa, joissa arseenin saostetaan jätevesistä ferriarsenaattina. Tällöin apuaineina sementin seassa toimivat sekä kalkki, että arsenaattiin jo sitoutunut rauta. (Palfy et al. 1999.)

Näiden lisäksi apuaineina voidaan käyttää myös bariumia ja alumiinia, jotka muodostavat arseenin kanssa matalan liukoisuuden omaavia yhdisteitä. Kalsium-ionit ovat kuitenkin niitä tehokkaampia ja edullisempia. Myös metallien valmistuksessa syntyvien kuonien soveltuvuutta arseenipitoisen jätteen stabilointiin on tutkittu. Niiden käyttöönotto vaatii kuitenkin vielä lisätutkimuksia. (Leist et al. 2000.)

## 6 ARSEENIN POISTON PROSESSITEKNIikka – SAOSTUMINEN JA HAPETTUMINEN

### 6.1 Saostamisprosessi

Tavallisesti saostamisprosessi vaatii saostuskemikaalin lisäksi pH-säätöä ennen kuin saostuminen voi tapahtua. Joissakin sovelluksista sama kemikaali voi toimia sekä pH:n säätäjänä että saostuskemikaalina, mutta jos käytössä on useampia kuin yksi kemikaali, yleensä ne syötetään prosessiin samassa vaiheessa. Jos arseeni on käsiteltävässä vedessä kolmenarvoisena, pitää se hapettaa ennen kuin varsinainen saostamisreaktio voi tapahtua. Hapettaminen voi tapahtua erillisenä esikäsittelyprosessina tai varsinaisen saostamisprosessin aikana. Saostumisen aikana tarvitaan tehokasta sekoitusta, jotta kemikaalit sekoittuvat koko käsiteltävään vesimassaan ja kiinteät partikkelit muodostuvat. Muodostuvan sakan partikkelikokoa voidaan kasvattaa lisäämällä seokseen polymeeriä. Suuremman partikkelikoon omaava liete on helpompi erottaa käsitellystä vedestä kuin pienen partikkelikoon omaava, sillä se laskeutuu paremmin. (U.S. EPA 2002.)

U.S. EPA:n tekemässä tutkimuksessa vertailtiin 21 täydenmittakaavan arseeninsaostamisprosessia teollisuuden jäteveden käsittelyssä. Ylivoimaisesti suurimmassa osassa käsittelylaitoksia käytössä oli kersaostaminen raudan kanssa, joka perustuu arseenin adsorptioon ferrihydriitin pinnalle. Muita käytettyjä tekniikoita olivat saostaminen kalkin avulla sekä sulfaattien avulla saostaminen. Arseenin pitoisuus jätevedessä ennen käsittelyä vaihtelee huomattavasti jopa kunkin laitoksen sisällä. Arseenipitoisuuden ollessa alussa noin 100 mg/l, saadaan lopulliseksi konsentraatioksi ferrisuoloilla saostettaessa alle 0,6 mg/l. Lisäksi eräässä pilot-hankeessa on alkukonsentraatio 3300 mg/l onnistuttu pienentämään 0,007 mg/l loppukonsentraatioon. (U.S. EPA 2002.)

### 6.2 Arseenin hapettuminen

Jotta arseeni voitaisiin poistaa tehokkaasti vesiliuoksista, on sen oltava täysin hapettuneessa muodossa, eli  $\text{As}^{5+}$ :na. Hapettamiseen voidaan käyttää monia eri tekniikoita sekä kemikaaleja, mutta ongelmaksi voivat muodostua hapettumisen aikana syntyvät sivutuotteet sekä kemikaalien aiheuttamat kustannukset. Tämän vuoksi hapettamiseen käytetään tavallisesti happea. (Jekel 1994.)

Koska hapettumisreaktion nopeus on alhainen liuennutta happea käytettäessä, vaatii prosessi yleensä erillisen hapettumisvaiheen. Tästäkin huolimatta ilmakehän happi on

käytetyin hapettava aine, sillä sitä käytettäessä ei synny haitallisia sivutuotteita, mikä on erityisen positiivista kun käsitellään juomavedeksi tarkoitettua vettä. Reaktionopeutta pystytään lisäämään käyttämällä katalyyttinä aktiivihiihtä, jonka avulla yli 90 %  $\text{As}^{3+}$ :sta pystytään hapettamaan 20–30 minuutissa. Hapettumisaskeleen reaktionopeus noudattaa ensimmäisen asteen reaktionopeusyhtälöä seuraavasti

$$\frac{C(\text{As}_t)}{C(\text{As}_0)} = e^{-kt} \quad (1)$$

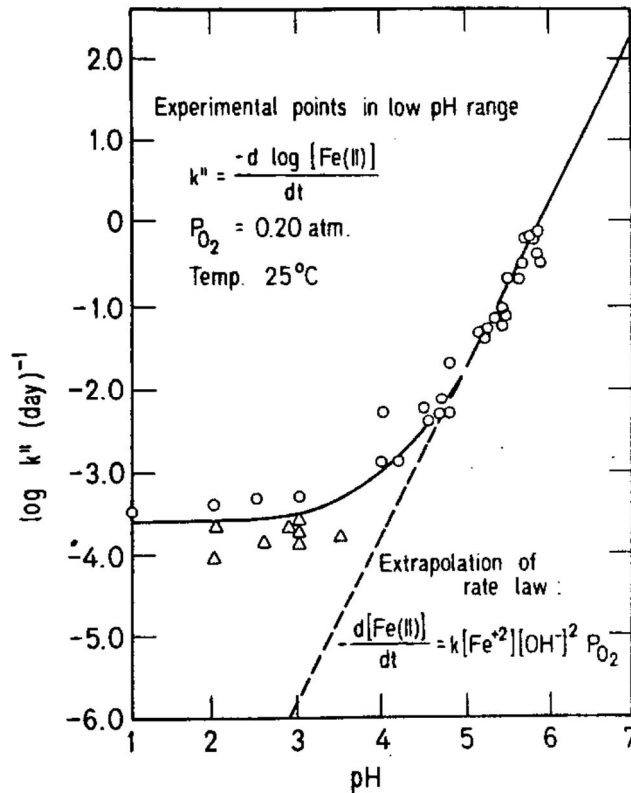
jossa  $C$  on konsentraatio,  $t$  on aika ja  $k$  vakio. Jos aktiivihiihtä käytetään reaktiossa katalyyttinä, täytyy se poistaa vedestä käsittelyn jälkeen. (Jekel 1994.)

Arseenin hapettaminen onnistuu tehokkaasti myös UV-säteilyn avulla, mutta sen kustannukset nousevat korkeiksi. Tekniikka vaatii korkean paineen omaavia elohopealamppuja, ja sen energian kulutus on 3-4 kWh kuutiota käsiteltävää vettä kohden. (Jekel 1994) Energiaa kuluu moninkertaisesti ilmalla hapettamiseen verrattuna, sillä kuution yhdyskuntajätevettä hapettaminen ilmalla aktiivilieteprosessissa kuluttaa energiaa 0,5 kWh (Ataei 2010). Voidaan olettaa, että energian kulutus on samaa luokkaa myös rautaa ja arseenia hapetettaessa. Yleisesti käytetyistä hapettavista kemikaaleista arseenia voidaan hapettaa tehokkaasti vapaalla kloorilla, hypokloriitilla, otsonilla, permanganaatilla sekä vetyperoksidilla ja  $\text{Fe}^{2+}$ :lla. Kyseiset kemikaalit, kuten myös UV-säteily, soveltuvat kuitenkin parhaiten talousveden valmistukseen, sillä niiden avulla voidaan hapettaa ainoastaan pienehköjä arseenipitoisuuksia vedestä. (Jekel 1994.)

### 6.3 Raudan hapettuminen

Arseenin poisto on tehokkainta ja taloudellisinta ferrirautasuolojen avulla. Reagenssina voidaan käyttää joko suoraan kolmenarvoista rautaa sisältävää kemikaalia tai kahdenarvoista rautaa sisältävää kemikaalia, joka sitten hapetetaan kolmenarvoiseksi raudaksi. Hapettuminen voi tapahtua samassa vaiheessa arseenin hapettumisen kanssa. (Choong et al. 2007, Leist et al. 2000.)

$\text{Fe}^{2+}$ :n hapettumisnopeus riippuu voimakkaasti pH:sta, ja se on hyvin hidasta, kun liuoksen pH on alle 6. Kun liuoksen pH on suurempi kuin 5, reaktionopeus noudattaa ensimmäisen asteen reaktion reaktionopeusyhtälöä molempien,  $\text{Fe}^{2+}$ :n ja  $\text{O}_2$ :n konsentraation suhteen, ja toisen asteen reaktion reaktionopeusyhtälöä  $\text{OH}^-$ :n konsentraation suhteen. Reaktiota voivat katalysoida esimerkiksi liuoksessa jäännöspitoisuuksina esiintyvät  $\text{Cu}^{2+}$ - ja  $\text{Co}^{2+}$ -ionit sekä anionit, jotka muodostavat komplekseja  $\text{Fe}^{2+}$ :n kanssa. Komplekseja voivat muodostaa esimerkiksi fosfaatit. (Stumm & Morgan 1981.)



**Kuva 4.** Ferroraudan hapettumisen nopeusyhtälön kerroin pH:n funktiona. Kun pH on matalampi kuin 4, reaktionopeus ei riipu pH:sta. Kun pH on korkeampi, riippuvuus on lineaarinen. (Stumm & Morgan 1981.)

$Fe^{2+}$ :n hapettumisen kinetiikka happamissa liuoksissa ( $pH < 5$ ) eroaa merkittävästi sen kinetiikasta neutraaleissa liuoksissa. Reaktionopeus ei enää riipu pH:sta kun se on alle 4 (Kuva 4). Happamissa liuoksissa valo voi katalysoida reaktiota, sen vaikutuksesta hapettuminen voi nopeutua kaksin- tai kolmikertaisesti.  $Fe^{2+}$ :n hapetuttua rauta hydrolysoituu muodostaen hydratoitunutta ferrioksidia. Hydroksiryhmä liittyy  $Fe^{3+}$ :aan erittäin nopeasti. (Stumm & Morgan 1981).

## 7 RIKKIHAPON VALMISTUS

### 7.1 Rikkihapon tuotanto maailmassa

Rikkihappo,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , on yleisin teollisuuskemikaali, jota valmistetaan arviolta 150 miljoonaa tonnia vuosittain. Tästä määrästä lähes puolet tuotetaan Pohjois-Amerikassa, Länsi-Euroopassa ja Japanissa. Euroopan suurin tuottaja vuonna 2006 oli Saksa, jossa rikkihappoa valmistettiin 4595 miljoonaa tonnia, vastaavasti Suomessa määrä oli samana vuonna 1760 miljoonaa tonnia. BOHA on yksi Suomen suurimmista rikkihapon tuottajista. (Euroopan Komissio 2007.)

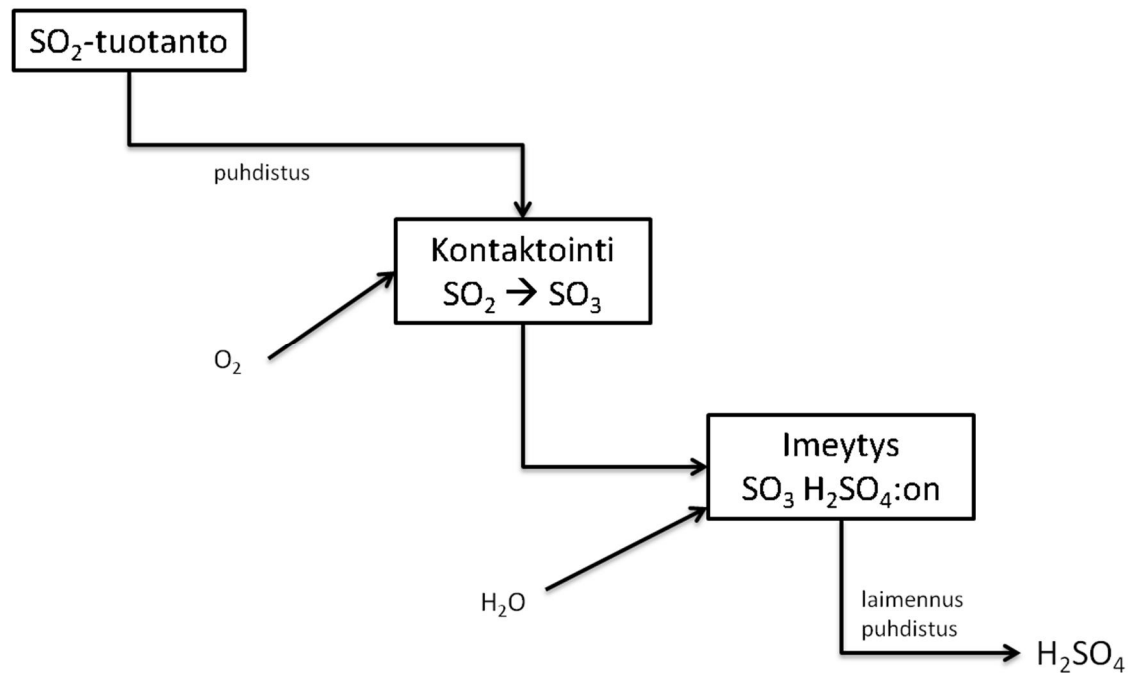
Rikkihapon raaka-aineena käytetään rikkidioksidia,  $\text{SO}_2$ , jota saadaan sivutuotteena useista metalliteollisuuden prosesseista. Pääraaka-aineet, joista saadusta rikkidioksidista valmistettiin vuonna 2005 yli 80 % rikkihaposta, ovat rikki (43,7 %) sekä metallien päsutuksen, sulatuksen ja sintteröinnin sivutuotevirrat (39,0 %). Metallien jalostusketjuun rikki päätyy sulfidimalmien mukana. Näiden lisäksi esimerkiksi pyriitti voi olla rikkidioksidin lähteenä ja rikkihappoa voidaan regeneroida rikkidioksidiksi. Tärkein rikkihapon hyödyntäjä on fosfaattiravinteita valmistava teollisuus. Muita käyttökohteita ovat öljyn jalostus, pigmenttien valmistus, teräksen peittäys, metallien eristys sekä räjähteiden, puhdistusaineiden, muovien ja kuitujen valmistus. (Euroopan Komissio 2007.)

### 7.2 Rikkihapon valmistusprosessi

Rikkidioksidi on rikkihapon valmistuksen raaka-aine. Prosessin ensimmäisessä vaiheessa (Kuva 5)  $\text{SO}_2$  hapetetaan rikkitrioksidiksi,  $\text{SO}_3$ , katalyytin avulla seuraavan reaktion mukaisesti



Reaktiota kutsutaan kontaktoinniksi, ja koska se on tasapainoreaktio, tulee ottaa huomioon termodynaamiset sekä stoikiometriset olosuhteet, jotta tuotetta eli  $\text{SO}_3$ :ia muodostuisi mahdollisimman paljon. Reaktio on eksoterminen, joten jäähdyttämällä reaktioseosta tuotetta syntyy enemmän. Lisäksi hapen ylimäärä, tuotteen poistaminen seoksesta, paineen lisääminen, katalyytin huolellinen valitseminen sekä reaktioajan pidentäminen lisäävät  $\text{SO}_3$ :n muodostumista. Optimiolosuhteet riippuvat myös raaka-ainekaasun  $\text{SO}_2$ -pitoisuudesta, minkä seurauksena kullakin prosessilla on erilaiset optimiolosuhteet. (Euroopan Komissio 2007.)



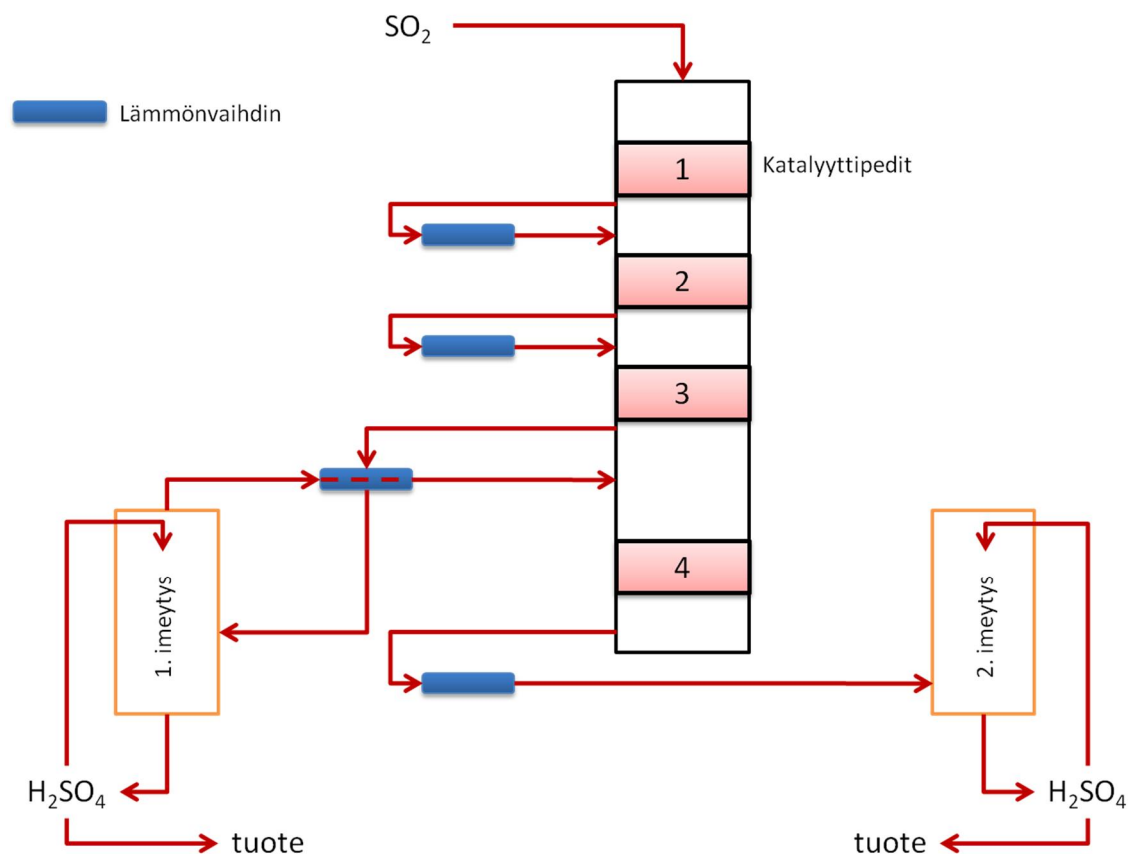
**Kuva 5.** Rikkihapon tuotannon välivaiheet (Euroopan Komissio 2007).

SO<sub>2</sub>:n hapettamisessa katalyytteinä voidaan käyttää vanadiumyhdisteitä, platinaoksidia sekä raudan oksideita. Nykyään käytetyin katalyytti on vanadiumpentoksidi, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Kaupalliset katalyytit sisältävät 4 – 9 massaprosenttia V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:a ja lisäksi alkalimetallisulfaatteja promoottoreina. Toimivassa kontaktointilaitteistossa ne muodostavat sulan massan. Promoottoreina on yleensä joko kaliumsulfaattia tai cesiumsulfaattia, cesiumin käyttö alentaa massan sulamispistettä, ja näin kontaktointi voi tapahtua matalammissa lämpötilassa. Cesiumsulfaattia käytettäessä käyttölämpötila on 380–410 °C, ja muissa tapauksissa 410–440 °C. Tavallisesti katalyyttikerrokset tulee vaihtaa noin 10 vuoden välein. (Euroopan Komissio 2007.)

Rikkihapon valmistuksen viimeinen vaihe on imeytys (Kuva 5). Siinä tuotettu SO<sub>3</sub> ja vesi absorboidaan vähintään 98 %:een rikkihappoon. Imeytykseen tehokkuuteen vaikuttaa voimakkaasti absorboivan hapon väkevyys, optimin ollessa 98,5–99,5 %, sekä liuoksen lämpötila, joka on tavallisesti 70 – 120 °C. Näiden lisäksi imeytyksessä käytetty tekniikka, kaasun kosteus, kosteuden suodatin sekä imeytykseen tulevan kaasun lämpötila vaikuttavat prosessin tehokkuuteen. Mitä tehokkaampi prosessi on, sitä vähemmän syntyy SO<sub>3</sub>-päästöjä eli rikki saadaan tehokkaimmin käytettyä. (Euroopan Komissio 2007.)

Rikkihapontuotantoprosessin valinta riippuu esimerkiksi valmistuksessa käytettävän rikkidioksidin lähteestä. Yleisesti käytettyjä prosessivaihtoehtoja ovat kertakontaktointi/kertaimeytysprosessi, kaksoiskontaktointi/kaksoisimeytysprosessi, märkä katalyytti – prosessi sekä yhdistetty märkä/kuiva katalyytti – prosessi. Näistä kaksoiskontaktointi/kaksoisimeytys esitellään tarkemmin. (Euroopan Komissio 2007.)

Nimensä mukaisesti kaksoiskontaktointi/kaksoisimeytysprosessissa sekä kontaktointi että imeytys tapahtuvat kahteen kertaan. Ensimmäisessä kontaktoinnissa  $\text{SO}_2$ :n konversio  $\text{SO}_3$ :ksi on 85–95 %, minkä jälkeen liuos johdetaan ensimmäiseen imeytykseen. Prosessissa katalyyttipetejä on yhteensä neljä tai viisi, ja niiden konfiguraatiosta ensimmäisen ja toisen kontaktoinnin välillä riippuu se, mikä on konversioaste ensimmäisen kontaktoinnin jälkeen (Kuva 6). Tavallisia konfiguraatioita ovat 2+2, 3+1 sekä 3+2. Konfiguraation ensimmäinen luku tarkoittaa kontaktointien lukumäärää ennen ensimmäistä imeytystä ja toinen luku vastaavasti kontaktointien määrää ennen toista imeytystä. Esimerkiksi 2+2-konfiguraatiossa on yhteensä neljä kontaktointia, joista kaksi on ennen ensimmäistä imeytystä ja kaksi ennen toista imeytystä. Ennen imeytystä kaasut jäähdytetään lämmönvaihtimessa noin  $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ :en, minkä jälkeen tapahtuu ensimmäinen imeytys (Kuva 6).  $\text{SO}_3$ :n poistuminen imeytyksen kautta kaasuseoksesta suosii edelleen  $\text{SO}_2$ :n hapettumista  $\text{SO}_3$ :ksi, kun jäljelle jäävä kaasuseos johdetaan toisen kontaktointiin. Toista kontaktointia seuraa erillinen toinen imeytys (Kuva 6). (Euroopan Komissio 2007.)



**Kuva 6.** Rikkihapon valmistuksen imeytysvaihe BOHA:n rikkihappotehtailla, joissa katalyyttipetien konfiguraatio on 3+1 (Euroopan komissio 2007).

Jos kaksoiskontaktointiprosessissa on käytössä neljä katalyyttipetiä ja raakakaasun määrän ja konsentraation vaihtelu on pientä, voidaan kuvatulla tekniikalla päästä 99,8 %:n

konversioon. Kun kaasun lähteenä on metallien prosessoinnissa syntyvät kaasut, joiden määrä ja pitoisuus vaihtelevat enemmän, on neljällä katalyyttipedillä saavutettavissa 99,7 %:n konversio. Yleisesti prosessissa voidaan käyttää kaasua, jonka  $\text{SO}_2$ -konsentraatio on 10–11 % ja lämpötila on noin 400 °C. Kaksoiskontaktointitekniikan on todettu toimivan pitoisuusalueella 4,5–14 %, jonka alapuolella prosessia ei voida automatisoida. (Euroopan Komissio 2007.)

### **7.3 Metallien jalostuksen kaasut rikkihapon valmistuksen raaka-aineena**

Sulfidimalmeja jalostettaessa syntyy runsaasti  $\text{SO}_2$ :a. Esimerkiksi metallisulatoissa syntyvien kaasujen  $\text{SO}_2$ -pitoisuus vaihtelee huomattavasti, ja usein ne täytyy ylittää kaasun suhteen, jotta kaikki syntyvä  $\text{SO}_2$ -kaasu saadaan johdettua käsittelyyn. Pitoisuusvaihtelu johtuu pääosin siitä, että prosessit ovat panostyyppisiä. Suuri vaihtelu kaasun pitoisuudessa tarkoittaa myös suurta vaihtelua kontaktoinnin konversioasteessa. Jos pitoisuusvaihtelu on neljän prosentin luokkaa, pienenee konversio noin 0,4 prosenttia. Jos taas vaihtelu on alle prosentti, konversio pienenee ainoastaan 0,1 %. (Euroopan Komissio 2007.)

Kuparia jalostavissa laitoksissa on tavallista, että syntyvän kaasun  $\text{SO}_2$ -konsentraatio sekä tilavuus vaihtelevat voimakkaasti. Tämä johtuu siitä, että rikasteen sisältämä rikkimäärä vaihtelee, ja käytännössä kaikki rikasteen sisältämä rikki hapettuu rikkidioksidiksi pasutuksen, sulatuksen ja konvertoinnin aikana. Kupariprosesseja on pyritty kehittämään siten, että kaasun  $\text{SO}_2$ -pitoisuus kasvaisi ja toisaalta kaasun määrä vähenisi. Ennen johtamista rikkihapon valmistukseen kaasu pitää puhdistaa pölystä ja  $\text{SO}_3$ :sta. Puhdistaminen tapahtuu jäähdyttämällä, pesemällä ja sähköön avulla. (Euroopan komissio 2007.) Puhdistamisen aikana syntyy epäpuhtauksia, kuten erilaisia raskasmetalleja sisältäviä liuoksia, jotka täytyy käsitellä ennen ympäristöön johtamista (Mandal & Suzuki 2002).



## 8 MATERIAALIT JA MENETELMÄT

### 8.1 Boliden Harjavalta Oy:n prosessikuvaukset

#### 8.1.1 Tuotanto

Boliden Harjavalta Oy:n (BOHA) liiketoiminta koostuu kupari- sekä nikkelirikasteen sulatuksesta sekä kuparin jalostamisesta. Lisäksi yhtiö valmistaa sulatuksen aikana muodostuvasta rikkidioksidista rikkihappoa ja nestemäistä rikkidioksidia. Tuotantolaitokset sijaitsevat Harjavallassa ja Porissa. Harjavallan tehtailla kuparirikasteesta tuotetaan anodikuparia sekä nikkelirikasteesta nikkelikiveä, Porissa anodikupari jatkojalostetaan katodikupariksi elektrolyyttisesti. Myös rikkihappotehtaat sijaitsevat Harjavallassa. Taulukossa 2 on esitettynä BOHA:n vuosittainen tuotantokapasiteetti. Tuotteista katodikupari, kulta sekä hopea tuotetaan Porissa, muut Harjavallassa. Harjavallan tehtaiden prosessit esitellään alla tarkemmin. (BOHA:n ympäristölupa 2004, BOHA:n esite 2010.)

**Taulukko 2.** *Boliden Harjavalta Oy:n tuotantokapasiteetti vuodessa tuotteiden mukaan jaoteltuna (BOHA:n esite 2010).*

Tuote	Määrä (tonnia)
Kuparirikastesulatus	720 000
Nikkelirikastesulatus	250 000
Anodikupari	210 000
Katodikupari	155 000
Rikkihappo	750 000
Nestemäinen rikkidioksidi	60 000
Kulta	6 000
Hopea	40 000

Kuparilinja perustuu Outokumpu Oy:n kehittämään liekkisulatusprosessiin, jonka tuloksena syntyvä kuparikivi konvertoidaan Pierce-Smith-konverttereissa. Myös nikkelisulatossa hyödynnetään liekkisulatusmenetelmää, DON-prosessia (Direct Outokumpu Nickel Flash Smelting). Sulatoilla syntyvästä rikkidioksidista tuotetaan rikkihappoa BOHA:n kahdessa laitoksessa. (BOHA:n ympäristölupa 2004.)

#### 8.1.2 Kuparilinja

Kuparirikasteet saapuvat Harjavaltaan pääosin junalla Porin satamasta. Rikasteet säilötään rikastevarastoon tyypeittäin, joista ne kuljetetaan syöttöseoksen valmistusta varten

päiväsiiloihin. Päiväsiiloista otetaan kuljetinhihnalle kulloisenkin reseptin mukaisesti eri rikastelaatuja sekä hiekkaa, ja valmis syöttöseos kuljetetaan kuivaamolle. Kuivaamossa seokseen lisätään kuonarikastamolta tuleva kuonarikaste ja seos kuivataan höyrykuivaimilla. Kuivattu seos kuljetetaan liekkisulatusuunin reaktiokuilulla olevaan rikastepolttimeen. Seos sisältää keskimäärin 28 % kuparia, 27 % rikkiä, 23 % rautaa ja 15 % piioksidia. (BOHA:n ympäristölupa 2004.)

Reaktioseoksen lisäksi rikastepolttimeen johdetaan esilämmitettyä happirikastettua ilmaa. Tämän seurauksena seoksessa olevat rauta ja rikki palavat osittain reaktiokuilussa, ja saavat aikaan 1400–1500 °C lämpötilan, jolloin rikastepartikkelit sulavat ja putoavat alauunissa olevan sulan sekaan. Samalla muodostuu silikaattikuonaa, kun seokseen lisätty hiekka sitoo rautaoksidin. Alauunin pohjalle muodostuu kaksi toisiinsa liukenemattonta sulaa kerrosta, kivi ja kuona, joita lasketaan uunista patoihin. Prosessin aikana syntynyt rikkidioksidi ja muut kaasut johdetaan lämmöntalteenottokattilaan, jossa ne jäähtyvät 350 °C lämpötilaan. Jäähtynyt kaasu johdetaan sähkösuodattimeen, jonka kautta se menee rikkihappotehtaille raaka-aineeksi. Myös myöhemmässä vaiheessa konvertoinnin aikana syntyvä kaasu johdetaan lämmöntalteenottokattilaan, josta se päätyy rikkihappotehtaille rikkihapon sekä rikkidioksidin raaka-aineeksi. (BOHA:n ympäristölupa 2004.)

Liekkisulatuksen aikana kerätty kuparikivi panostetaan konvertteriin, johon lisätään myös hiekkaa kuonan muodostamiseksi. Ensimmäisessä vaiheessa eli kuonapuhalluksessa kivessä jäljellä oleva rautasulfidi hapetetaan rikkidioksidiksi ja raudan oksideiksi, ja hiekka sitoo oksidit silikaattikuonaan, joka kaadetaan pataan. Rikkaaksipuhalluksessa eli konvertoinnin toisessa vaiheessa lähes kaikki jäljellä oleva rikki hapetetaan rikkidioksidiksi. Konvertterikupari siirretään anodiuuniin puhdistettavaksi. Ensimmäiseksi sulaan puhalletaan ilmaa, minkä tarkoituksena on hapettaa mahdollinen jäännösrikki. Tämän jälkeen happi poistetaan sulasta propaanilla. Anodiuunista kupari johdetaan valukoneelle ja sen kautta kuparista valmistettuihin muotteihin. Valun vaiheet ovat: valu, jäähdytys, irrotus muotista, jäähdytysaltaaseen nosto ja muotin maalaus. Valmistetut anodilevyt kuljetetaan Poriin elektrolyysiä varten. (BOHA:n ympäristölupa 2004.)

Liekkisulatuksen ja konvertoinnin aikana syntyneen kuonat kuljetetaan padoissa patakentälle, jossa niitä jäähdytetään vesisuihkujen avulla noin kaksi vuorokautta. Jäähdetyksen aikana kuonassa olevat arvometallit kiteytyvät sulfideina. Jäähtynyt kuona murskataan ja kuljetetaan kuonarikastamolle. Siellä kuona käsitellään siten, että kiteytyneet arvometallit saadaan kuonasta talteen, tämä tapahtuu tuottamalla kuonarikastetta syötettäväksi kupariliekkiauuniin. Prosessi koostuu jauhatuksesta, vaahdotuksesta ja veden poistosta. Aluksi kuona jauhetaan lohkar- tai palamyllyissä veden kanssa sopivan hienojakoiseksi, minkä jälkeen se pumpataan vaahdotuskennoihin, joissa kuparia sisältävä osa erotetaan rikastushiekasta. Kuonarikaste johdetaan veden erotukseen sakeuttimeen

ja rikastushiekka pumpataan rikastushiekan sijoitusalueelle. (BOHA:n ympäristölupa 2004.)

### 8.1.3 Nikkelilinja

Kuten kuparirikasteet, myös nikkelirikasteet säilötään rikastelajeittain rikastevarastossa. Niiden lisäksi rikastevaraston yhteydessä on erillinen varasto nikkelipitoisia sakkoja varten, joita niin ikään käytetään nikkeliprosessin raaka-aineina. Myös nikkelilinjän syöttöseos valmistetaan päiväsiiloihin reseptin mukaan eri rikastelaaduista, sakoista ja hiekasta. Valmistettu seos kuivataan rumpukuivaimessa, jonka polttoaineena on raskas polttoöljy. Polttokammion sekundäärikaasuna käytetään typpeä, mikä vähentää rikkidioksidin muodostumista kuivauksen aikana. Kuivattu syöttöseos sisältää noin 14 % nikkeliä, 25 % rautaa, 24 % rikkiä, 1,5 % kupari, 20 % piioksidia ja 5 % magnesiumoksidia, ja se kuljetetaan sulatusta varten rikastepolttimeen. (BOHA:n ympäristölupa 2004.)

Liekkisulatuksen periaate on sama kuin kuparilinjassa, suurin osa rikistä ja raudasta hapetetaan uunin reaktiokuilussa syöttämällä happirikastettua ilmaa rikastepolttimeen. Hapettuminen tuottaa samalla uuniin 1 500–1 600 °C:en lämpötilan, joka sulattaa seoksen komponentit. Kuona muodostuu rautaoksidaista, hiekan piioksidaista sekä rikasteen magnesiumoksidista ja nikkelikivi puolestaan palamattomasta rikistä, raudasta, kuparista ja nikkelistä. Kuona on kevyempää, joten se muodostaa pintakerroksen. Jos syöttöseoksen energiasisältö ei ole riittävä, käytetään lämpötilan nostamiseen öljypolttimia. Myös nikkelilinjän prosessikaasu johdetaan lämmöntalteenottokattilaan ja prosessoidaan kuten kuparilinjassa syntyneet kaasut. (BOHA:n ympäristölupa 2004.)

Liekkisulatusuunista kuona johdetaan sähköuuniin, jossa siitä otetaan talteen arvometallit koksilla pelkistämällä. Uuni toimii panosperiaatteella, ja seos koostuu koksista, kuonasta ja uunin ränneistä peräisin olevasta murskeesta. Seuraavaksi sähköuunissa muodostuva nikkelikivi rakeistetaan samalla tavalla kuin liekkisulatuksen aikana syntyvä nikkelikivi. Kivi lasketaan rakeistusaltaassa olevalle rakeistustiilille, johon osuessaan sula pisaroituu. Muodostuneet pisarat putoavat altaaseen ja jähmettyvät rakeiksi, jotka siirretään pumppaamalla veden erotukseen ja sen kautta jatkojalostukseen. Sähköuunin kuona rakeistetaan vesisuihkussa, ja lopulta kuljetetaan varastointialueelle säilytykseen. (BOHA:n ympäristölupa 2004.)

## 8.2 Rikkihappotehtaiden prosessit

Rikkihapon valmistus alkaa, kun sulatoilta tuleva sähkösuodattimella puhdistettu kaasu imetään pääkaasupuhaltimilla pesutorneihin. Pesutorneissa kaasu kostutetaan laimealla rikkihappoliuoksella, jolloin kaasu jäähtyy ja kiintoaineet sekä SO<sub>3</sub> jäävät liuokseen. Pesun aikana poistuvia epäpuhtauksia ovat esimerkiksi pöly sekä kaasumainen arseeni, kloori ja fluori. Pesun jälkeen kaasu johdetaan märkäsähkösuodattimille, jossa siitä erotetaan happosumu epäpuhtauksineen. Erotettu pesuliuos käsitellään tämän jälkeen haih-

duttamoilla. (BOHA:n ympäristölupa 2004, Kuisma 2000.) BOHA:lla on pesutorneja rikkihappotehdas 6:llä sekä 7:llä, kuten myös muuten jo käytöstä poistetulla rikkihappotehdas 5:llä. (Talja & Jokinen 1998.)

Pesun jälkeen on vuorossa kaasun kuivaus, joka tapahtuu kuivaustorneissa. Rikkihappotehdas 5:llä ja 6:llä on käytössä molemmissa kaksi kuivaustornia. Esikuivaustornissa kaasun kosteudesta poistetaan yli 90 % imeyttämällä vesi 80 %:seen rikkihappoliuokseen, joka kiertää tornissa. Tornissa kiertävän hapon väkevyyttä ylläpidetään lisäämällä kiertoon väkevää rikkihappoa. Esikuivauksen aikana kaasun sisältämää elohopeaa imeytyy kiertohappoon, joka vähitellen siirretään elohopean saostukseen, jossa elohopea saostetaan tiosulfaatin avulla. (BOHA:n ympäristölupa 2004, Kuisma 2000.) Toisessa kuivaustornissa loppukosteus poistetaan kaasusta imeyttämällä se noin 99 %:seen rikkihappoon. Myös toisessa kuivaustornissa syntyvä kuivaushappo sisältää elohopeaa ja se siirretään elohopean poistoon. Koska rikkihappotehdas 7:llä käsitellään ainoastaan konvertterikaasuja, joiden elohopeapitoisuus on niin alhainen, ettei se vaadi poistoa, siellä on käytössä ainoastaan yksi kuivaustorni. Rikkihappotehdas 7:n kuivaustornin kiertohapon väkevyys on 96 %. (Kuisma 2000.) Kuivattu kaasu puhalletaan pääkaasupuhaltimilla  $\text{SO}_2$ -laitokselle ja rikkihapon valmistuksen kontaktointiosastoille (BOHA:n ympäristölupa 2004.)

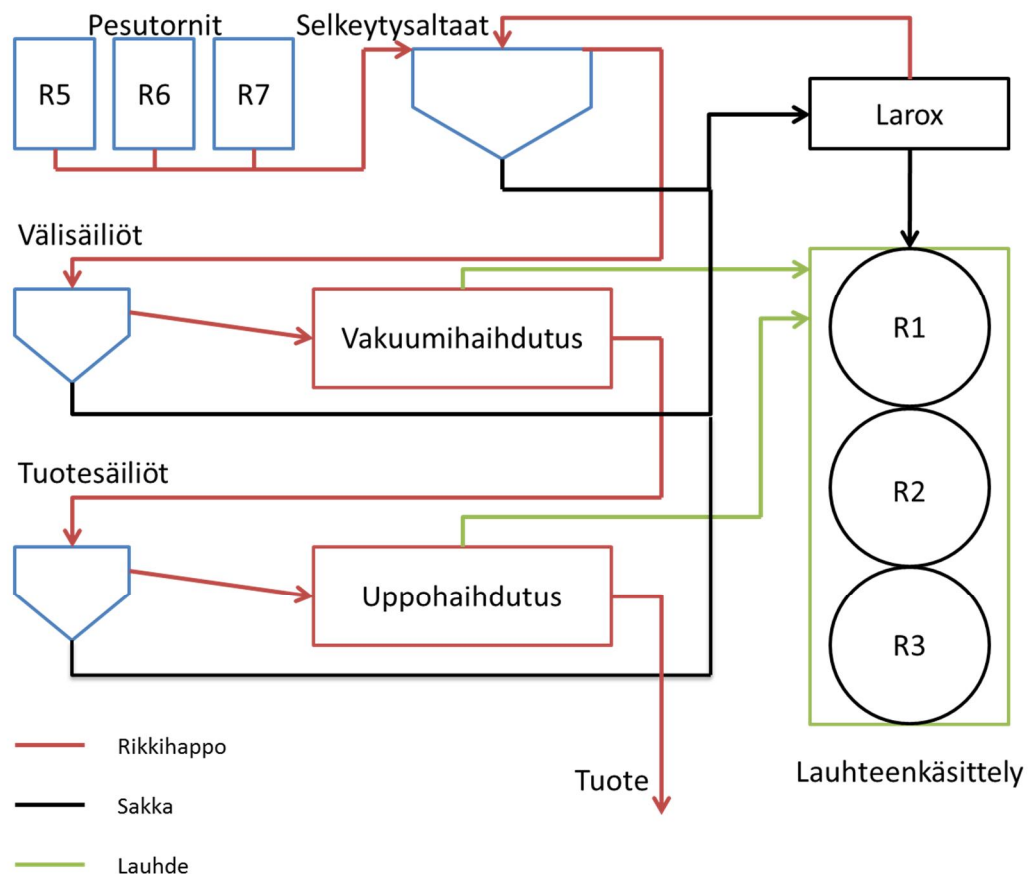
BOHA:lla  $\text{SO}_2$  hapetetaan  $\text{SO}_3$ :ksi kaksoiskontaktointitehtaassa. Hapettumisen aikana kaasun lämpötila kohotetaan noin 420 °C:en käyttäen hyväksi kontaktoinnista lähtevän kaasun eksotermisen hapettumisreaktion tuottamaa lämpöä. Kontaktionnin konfiguraatio on 3+1, mikä tarkoittaa sitä, että kaasu kulkee kolmen katalyyttikerroksen läpi ennen väli-imeytystä eli ensimmäistä imeytystä (Kuva 6). Katalyyttinä käytetään vanadiumpentoksidia,  $\text{V}_2\text{O}_5$ , jonka lisäksi ensimmäisessä katalyyttikerroksessa on pieni määrä cesium-katalyyttiä. Sen avulla ensimmäisen kerroksen lämpötilan alaraja laskee noin 380 °C:en. Kontaktionnin kokonaiskonversio on 99,9 %. (Kuisma 2000.)

Kontaktionnin kolmannen kerroksen jälkeen  $\text{SO}_3$  imeytetään 98,7 % rikkihappoon väliimeytystornissa ja neljännen kerroksen jälkeen loppuimeytystornissa. Imeytyksen aikana  $\text{SO}_3$  reagoi rikkihapon sisältämän veden kanssa muodostaen lisää rikkihappoa. Reaktion seurauksena rikkihappo pyrkii väkevöitymään, joten sitä pitää laimentaa jatkuvasti. Laimennuksessa hyödynnetään elohopean saostuksesta tulevaa 80 % happoa, kuivaustornin happoa tai vettä. Koska rikkihapon laimennus on eksoterminen reaktio, lämpenee happo sitä laimennettaessa, joten sitä täytyy jäähdyttää lämmönsiirtimien avulla. (Kuisma 2000.)

Valmis rikkihappo otetaan pois imeytyksen kierrosta ja laimennetaan erillisessä laimentajassa asiakkaan haluamaan väkevyyteen. Laimennuksen jälkeen happo pumpataan varastosäiliöihin. (Kuisma 2000.)

### 8.3 Pesuhapon prosessointi

Sulatoilta tulevan kaasun pesun seurauksena syntyy epäpuhtauksia, kuten arseenia, sisältävää laimeaa rikkihappoa eli pesuhappoa, jonka lämpötila on 50–60 °C. Pesutorneissa syntyvä pesuhappo pumpataan kahteen 150 m<sup>3</sup> selkeytysaltaaseen, joissa sen sisältämä kiintoaine laskeutuu altaan pohjalle (Kuva 7). Selkeytysaltaisiin lisätään flokkulantiksi polyakryyliamidia (Fennopol A 392), joka on anioninen polymeeri, laskeutumisen parantamiseksi. Selkeytysaltaista pesuhappo siirretään kahteen 90 m<sup>3</sup> välisäiliöön, joissa tapahtuu vielä kiintoaineen laskeutumista sekä liukoisten epäpuhtauksien saostumista (Kuva 7). Pesuhapon epäpuhtauksien määrän vähentämiseksi kiintoaine kerätään altain pohjalta ja kuivataan kammiosuotopuristimella (Larox) (Kuva 7). Kuivauksen tarkoituksena on poistaa rikkihappo mahdollisimman suurelta osin epäpuhtauksia sisältävästä sakasta. Tämä helpottaa sakan jatkokäsittelyä. Larox:lla kuivatun sakan arseeni on pääosin arseenitrioksidia eli arseeni on kolmenarvoisessa muodossaan. Muodostettu sakka käsitellään lauhteenkäsittelyssä. (BOHA:n ympäristölupa 2004, Boliden 2011a, Talja & Jokinen 1998.)



**Kuva 7.** Pesuhapon käsittely BOHA:ssa.

Selkeytyksen jälkeen pesuhapon lämpötila on laskenut 30 – 40 °C:een ja se pumpataan välisäiliöiden pinnalta alipainehaihduttamolle väkeväintiin (Kuva 7). BOHA:n alipainehaihduttamo on tyypiltään Falling film –vakuumihaihduttamo, ja siellä voidaan

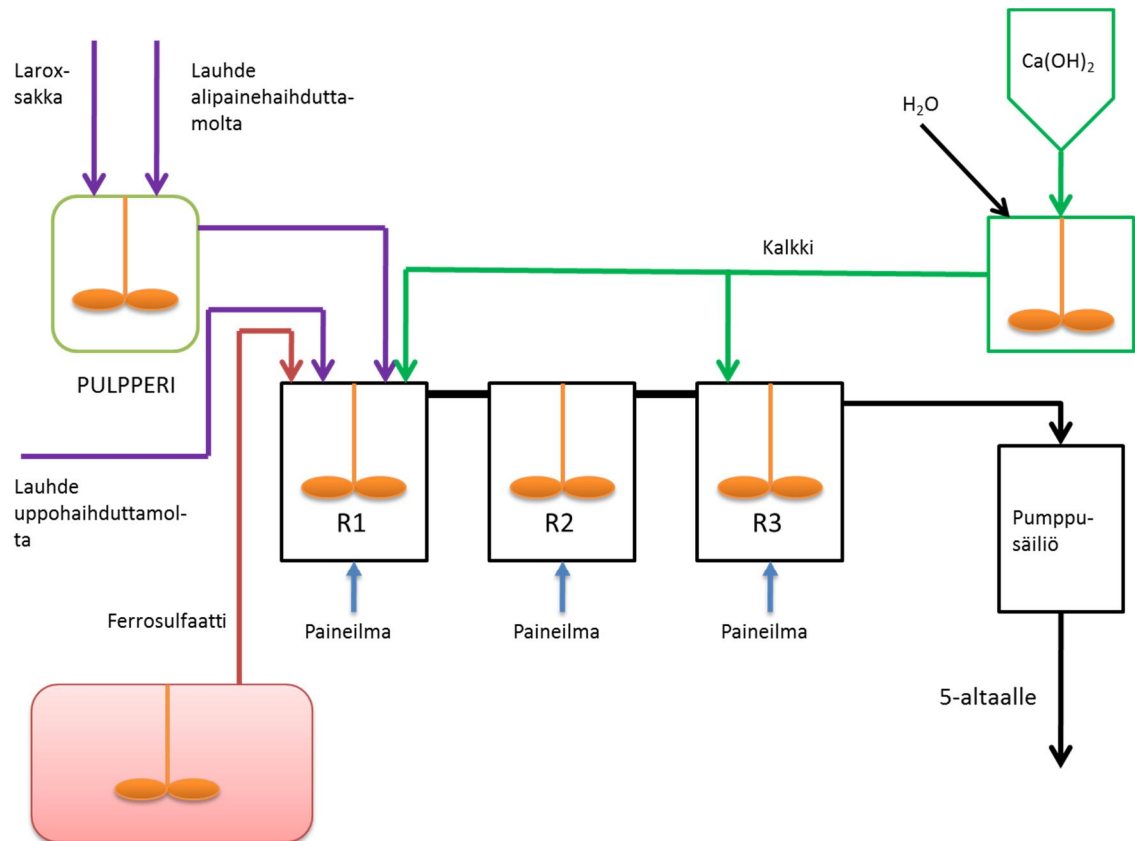
väkevöidä vähintään 10 % rikkihappoa 50 prosenttiseksi haihduttamalla siitä vettä. Haihduttamisessa käytetään hyväksi sekä alipainetta että lämmitystä. Vakuumihaihdutuksen aikana syntynyt lauhde johdetaan lauhteenkäsittelyyn. (Boliden 2011b.)

Vakuumihaihdutuksen jälkeen pesuhappo pumpataan tuotesäiliöihin, joista se edelleen johdetaan uppohaihdutukseen (Kuva 7) (Boliden 2011a). Uppohaihdutuksen tarkoituksena on väkevöidä happoa edelleen 75 prosenttiseksi ja samalla poistaa sitä halogeenit. Pesuhappo syötetään uppohaihduttimeen, jossa siihen johdetaan kuumia savukaasuja, jotka tuotetaan uppopolttimen avulla. Tavoitteena on, että vettä höyrystyy savukaasuihin, jolloin happo väkevöityy. Savukaasut ja vesihöyry poistuvat haihduttimesta pesureihin, joissa syntyvä epäpuhtauksia sisältävä lauhde ohjataan lauhteenkäsittelyyn (Kuva 7). (Boliden 2011c.)

## 8.4 Lauhteenkäsittely

Lauhteenkäsittelyn tarkoituksena on stabiloida BOHA:n tuotteista eristetty arseeni loppusijoittamista varten. Prosessissa käsitellään jatkuvasti alipainehaihduttamon sekä uppohaihduttamon lauhteet, Larox:n sakka jokaisen kuivauksen jälkeen ja satunnaisia pesu- ja muita vesiä, joiden epäillään sisältävän runsaasti arseenia. Lauhteissa sekä sakoissa arseeni on pääosin kolmenarvoisena, joten se täytyy hapettaa viidenarvoiseksi ennen loppusijoitusta. Viidenarvoinen arseeni puolestaan voi muodostaa niukkaliukoista ferriarsenaattia kolmenarvoisen raudan kanssa, ja kyseinen yhdiste stabiloidaan edelleen kipsin muodostuksen avulla. (Henttinen 2010, Mäenpää 2010.)

Vakuumihaihduttamolta tuleva lauhde johdetaan pulpperointisäiliöön, jossa siihen sekoitetaan Larox:lta tuleva sakka jokaisen suodatuksen jälkeen (Kuva 8). Pulpperilta seos johdetaan kolmivaiheiseen hapetus- ja saostusprosessiin, joka koostuu kolmesta erillisestä reaktorista. Jokaisessa reaktorissa on mekaaninen sekoitus sekä jokaisen pohjasta syötetään paineilmaa reaktoreihin. Liuos etenee reaktorista toiseen ylivuotona kouruja pitkin. 1-reaktoriin johdetaan pulpperointisäiliöltä tulevan liuoksen lisäksi suoraan uppohaihduttamon lauhde. Ferriarsenaatin muodostuksessa tarvittava rauta syötetään 1-reaktoriin ferrosulfaattina (Kuva 8). BOHA:ssa käytetään kiinteää ferrosulfaattia, joka liotetaan veteen ennen syöttämistä reaktoriin erillisessä altaassa. Ferrirauta hapettuu ferriraudaksi vasta hapetusreaktoreissa. Myös kalkkia syötetään 1-reaktoriin ja se toimii pH:n säätäjänä samalla kipsiä muodostaen (Kuva 8). Kalkkina käytetään sammutettua kalkkia eli  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ :ta, joka ferrosulfaatin tapaan lietetään veteen ennen prosessiin syöttämistä. (Henttinen 2010, Mäenpää 2010.)



**Kuva 8.** Lauhteenkäsittelyn virtauskaavio sekä lauhteenkäsittelyyn tulevien liuosten virrat.

1-reaktorissa olosuhteet pidetään happamina, pH on säädetty arvoon 4,5. Prosessin ensimmäisessä vaiheessa tarkoituksena on hapettaa arseenia ja rautaa mahdollisimman paljon ja samalla aloittaa saostaminen. 1-reaktorista mitataan jatkuvasti pH:ta, jonka perusteella säädetään reaktoriin pumpattavan kalkin määrää. Myös ilmanvirtausta kuhunkin reaktoriin mitataan jatkuvasta, virtausmäärät on säädetty noin 100 kuutiota ilmaa tunnissa. 1-reaktorista liuos virtaa 2-reaktoriin ylivuotokourua pitkin. 2-reaktoriin ei syötetä kemikaaleja, eikä myöskään sen pH:ta mitata (Kuva 8). Siinä tarkoituksena on hapettaa loput arseenista sekä raudasta, jotta saostuminen tapahtuu mahdollisimman täydellisesti. (Henttinen 2010, Mäenpää 2010.)

3-reaktorissa olosuhteet muuttuvat lievästi alkalisiksi, sillä pH nostetaan kahdeksaan kalkin avulla. Tällöin saostuminen on entistä tehokkaampaa ja myös ferriarsenaattia stabiloivaa kipsiä syntyy. 1-reaktorin tapaan myös 3-reaktorista mitataan jatkuvasti pH:ta, ja sen avulla säädetään 3-reaktoriin pumpattavan kalkin määrää (Kuva 8). Tämän lisäksi 3-reaktorista otetaan automaattisen näytteenottimen avulla tasaisin väliajoin näyte kokoomanäytteeseen. Kokoomanäytteestä analysoidaan liukoinen arseeni ja rauta, joiden perusteella tarkkaillaan lauhteenkäsittelyn toimintaa. Liukoisen arseenin tavoitearvo 3-reaktorissa on alle 3 mg/l ja raudan puolestaan alle 0,5 mg/l. 3-reaktorista seos virtaa pumppusäiliöön, johon lisätään vielä hieman anionista polymeeriä (Flopam AN 934) sakan laskeutumisominaisuuksien parantamista varten (Kuva 8). Pumppusäiliöstä

seos pumpataan muovilla vuorattuun tiivisaltaaseen (5-allas), joka on ferriarsenaattikipsisakan loppusijoituspaikka. Tiivisaltaan ylite pumpataan jätevedenkäsittelylaitokselle. (Henttinen 2010, Mäenpää 2010, Boliden 2011a.)

Lauhteenkäsittelyssä käsitellään liuoksia keskimäärin 14–15 m<sup>3</sup> tunnissa, riippuen pääasiassa haihduttamoiden toiminnasta ja ulkopuolelta tulevista liuoksista. Näin ollen kokonaisviipymä prosessissa on tavallisesti hieman yli kaksi tuntia, sillä yhden reaktorin tilavuudeksi arvioidaan noin 10 m<sup>3</sup>. Vuonna 2001 kipsisakkaa syntyi lauhteenkäsittelyssä 1200–2000 tonnia vuodessa, ja sulaton tuotannon laajennuksen jälkeen määrän arvioitiin kasvavan noin 8000 tonniin vuodessa. (Henttinen 2010, Mäenpää 2010, BOHA:n ympäristölupa 2004.) Tuotetun kipsisakan on todettu sisältävän pääosin kipsiä, lyijysulfaattia sekä rautayhdisteitä, joihin kuuluvat esimerkiksi ferriarsenaatti sekä ferrihydriitti. Sakka on luokiteltu ongelmajätteeksi, koska siitä liukenee esimerkiksi elohopeaa, ja sen vuoksi sen loppusijoitus on tehtävä tiivisaltaaseen. (BOHA:n ympäristölupa 2004.)

## **8.5 Arseenin kierto Boliden Harjavalta Oy:ssä**

### **8.5.1 Makrokierto**

Arseenin kierto ja ainetase on selvitetty vuosina 1996 ja 1997, jolloin tehtaat olivat vielä Outokummun omistamia. Ylivoimaisesti eniten arseenia prosesseihin tulee kuparirikasteesta. Kuitenkin myös nikkelirikaste sisältää arseenia, josta osa päättyy sulatuksen ja liuotuksen jälkeen Cu-sakkana kuparisulaton prosessiin. Lisäksi liuottamolta, joka nykyään on Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n (NNH) omistama, syötetään tuotetta takaisin nikkelisulattoon, joten arseeni kiertää myös nikkeliprosessissa. Kuparisulatoista arseenia poistuu huomattava määrä anodikuparin mukana Porin kuparielektrolyysiin, kuten myös kuonan mukana jatkokäsittelyyn. (Talja et al. 1998.)

Arseeni muuttuu kiinteästä kaasumaiseksi sulattojen prosessilämpötiloissa, joten sitä päättyy prosessikaasuista pesuhapon joukkoon. Osa pesuhapon arseenista sitoutuu kipsiferriarsenaattisakkaan ja osa taas jää pesuhappoon. Pääosin pesuhappo kuljetetaan Outokummun Kokkolan tehtaille sinkkiprosessiin. Pesuhapon myynti onkin ainoa merkittävä arseenin poistumisreitti prosessista. (Talja et al. 1998.)

### **8.5.2 Kuparipiirin arseeni**

Vuonna 1997 rikasteen mukana kuparisulaton prosessiin meni noin 1000 tonnia arseenia, kun vuonna 1996 määrä oli noin 650 tonnia. Määrä vaihtelee käytettävien rikaste-  
laatujen mukaan, ja koska kuparirikasteen mukana kierto on tulee suurin osa arseenista, vaikuttaa sen arseenipitoisuus kaikkien prosessien arseenipitoisuuteen. Kuparisulattoon päättyy arseenia myös sisäisistä kierroista, nikkeliprosessissa tuotetun kuparisakan, kuonarikastamon tuotteen sekä kuparisulaton ja konvertertien lentopölyjen mukana. Lentopölyt sisältävät vuosittain yli 1000 tonnia arseenia, joten ne ovat merkittävä työhygiee-



ninen tekijä. Yhteensä kuparin sulatukseen meni vuonna 1997 arseenia 2800 tonnia ja vuonna 1996 2300 tonnia. (Talja et al. 1998.)

Kuparisulatosta arseenia poistuu lentopölynä (joka palautuu takaisin sulattoon) sekä kuonan, kuparikiven ja prosessikaasujen mukana. Kuonassa ja kivessä on suurin piirtein yhtä paljon arseenia, yli 600 tonnia vuodessa. Kaasujen kautta pesuhappoon päätyy noin 10 %:a tästä määrästä, eli noin 60 tonnia. Konvertointiin arseenia päätyy kuparikiven lisäksi kuparielektrolyysistä tulevan anodiromun mukana. Noin puolet tulevasta arseenista poistuu konvertterikiven mukana anodiuneille, loput kuonan mukana kuonarikastamolle, kaasujen mukana pesuhapon valmistukseen ja lentopölyjen mukana takaisin kuparisulattoon. Yli 300 tonnia arseenia poistuu kuparielektrolyysiin vuodessa anodien mukana. Toinen poistumisreitti on anodikuparin myynti. Myytävän anodikuparin sallittu arseenipitoisuus on enintään 2500 ppm, joten kuparipiirin arseenin sietokyky vuonna 1998 oli korkeintaan 1200–1300 tonnia. (Talja et al. 1998.)

### 8.5.3 Nikkelipiirin arseeni

Vuosina 1996 ja 1997 nikkelikasteen mukana sulatukseen syötettiin noin 50 tonnia arseenia. Määrä kuitenkin nelinkertaistui, kun 1997 otettiin käyttöön Silver Swan –malmi, jossa nikkeli esiintyy arseenin kanssa yhdessä gersdorffitissa,  $\text{NiAsS}$ . Lisäksi nikkelisulattoon arseenia päätyy sisäisen kierron kautta lentopölyn mukana (noin puolet sisään menevästä kokonaisarseenista) sekä liuottamoiden sakkojen mukana. Sulatusuunista arseeni poistuu pääosin lentopölynä (150 tonnia vuodessa) sekä nikkelikiven mukana liuottamoille (120 tonnia vuodessa). Kuonan mukana sähköuunille meni arseenia noin 12 tonnia vuodessa sekä prosessikaasujen mukana rikkihapon valmistukseen 15 tonnia vuodessa. (Talja et al. 1998.)

Sähköuunilta lähes kaikki arseeni siirtyy liuottamoille. Kuonan mukana loppusijoitukseen siirtyy ainoastaan noin tonni vuodessa. Liuottamoilta arseeni puolestaan poistuu kuparisakan kanssa kuparisulattoon ja nikkelipitoisen sakan mukana nikkelisulattoon. Nikkeliprosessista ainoa merkittävä arseenin poistumistie on kuparisakka, jonka mukana vuosina 1996 ja 1997 poistui noin 80 tonnia arseenia vuodessa. Vuonna 1997 tätä reittiä kuparisulattoon syötettävän arseenin määrä oli rajoitettu 150 tonniin vuodessa. (Talja et al. 1998.)

### 8.5.4 Pesuhappopiirin arseeni

Pesuhappopiiriin arseenia tuli vuonna 1996 yhteensä 131 tonnia ja vuonna 1997 151 tonnia. Määrän lisääntyminen johtuu runsaasti arseenia sisältävän Olympia-kuparikasteen käyttöönotosta. Lisäksi vuonna 1997 pesuhappo oli laimeampaa eli sisälsi enemmän vettä kuin vuonna 1996, joten siitä oli poistettava haihdutuksen aikana enemmän vettä.  $\text{As}^{3+}$ :n saostumiseen pesuhappopiirissä vaikuttaa hapon väkevyys

lisäksi lämpötila. Olosuhteiden hallinta on tärkeää, jottei arseeni saostu käsittelyn aikana ei-toivottuihin kohteisiin. (Talja et al. 1998, Talja & Jokinen 1998.)

Kaikki pesuhappopiiriin tuleva arseeni kulkeutuu pesutornien sekä selkeytysaltaiden läpi vakuumihaihdutukseen. Kammiosuotopuristimen (Larox) kautta lauhteenkäsittelyyn johdettava selkeytysaltaista kerätty sakka ei sisältänyt siis vuonna 1997 ollenkaan arseenia, ainoastaan muita metalleja. Vakuumihaihdutuksen aikana happo väkevöityy ja samalla  $\text{As}^{3+}$ :n tasapainoliukoisuus laskee sekä pitoisuus kasvaa. Tämän seurauksena  $\text{As}_2\text{O}_3$  voi kiteytyä esimerkiksi lämmönvaihtimiin, ja siten aiheuttaa ongelmia prosessissa. Siksi on tärkeää, että vakuumihaihdutuksen aikana happo ei väkevöidy liikaa ja  $\text{As}^{3+}$  pysyy liukoisessa muodossa. Hapon arseenipitoisuutta voidaan kuitenkin kasvattaa ilman  $\text{As}_2\text{O}_3$ :n saostumisriskiä nostamalla hapon lämpötilaa. Pieni määrä arseenia, 3-5 tonnia, kulkeutuu lauhteenkäsittelyyn vakuumihaihdutuksen lauhteen mukana. Loppu arseeni pumpataan hapon mukana tuotesäiliöihin, joissa se saa saostua. (Talja et al. 1998, Talja & Jokinen 1998.)

Tuotesäiliöistä noin 20 % arseenista poistuu laskeutuneen sakan mukana Larox-kammiosuotopuristimelle kuivattavaksi ja sitä kautta lauhteenkäsittelyyn, joten suurin osa arseenista pumpataan hapon mukana uppohaihdutukseen. Vielä vuosina 1996 ja 1997 vakuumihaihdutettua happoa kuljetettiin Outokummun Pyhäsalmen tehtaille, mutta nykyään kaikki pesuhappo uppohaihdutetaan. Uppohaihdutuksesta arseenia menee lauhteen mukana muutama tonni vuosittain lauhteenkäsittelyyn, loput myydään pesuhapon mukana. Uppohaihdutettu pesuhappo on merkittävin arseenin poistumistie BOHA:n prosesseista. Lauhteenkäsittelyprosessin jälkeen arseenia kulkeutui 5-altaalle loppusijoitukseen vuonna 1997 33 tonnia. (Talja et al. 1998, Talja & Jokinen 1998.)

Tasetutkimuksen perusteella ehdotettiin, että osa pesuhaposta syötetään nikkelisulatoon, sillä jo tuolloin tiedettiin, että hapon myynti Pyhäsalmen tehtaille loppuu. Nykyään tämä liitانتä nikkeliprosessiin on olemassa, ja arseenin kierto prosesseissa on siis lisääntynyt. Liitynnän seurauksena arvioitiin arseenimäärän lisääntyvän vuosittain noin 20 tonnilla. Tutkimuksessa todettiin myös, että arseenin määrä prosessissa vaihtelee lyhyen ajan sisällä. (Talja et al. 1998, Talja & Jokinen 1998.)

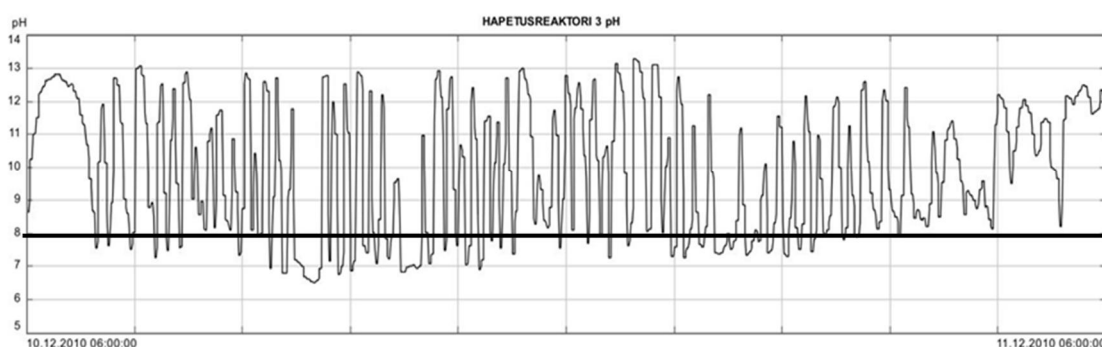
## 8.6 Lauhteenkäsittelyn nykytilan selvittäminen

BOHA:n eri osaprosessien syötteiden ja tuotteiden arseenipitoisuuksia mitataan säännöllisesti ja suunnitelmallisesti. Analyysejä tehdään päivittäisistä kokoomanäytteistä sekä kuukausittain. Arseenin seuranta alkaa kupari- ja nikkeliuunien syöttöseoksen arseenimäärän analysoimisella, josta saadaan kuukausittain tonnimääräinen arvo. Seuraavaksi As-pitoisuutta mitataan rikkihappotehtaan pesutorneista ja alipainehaihduttamon syötteestä. Näiden analyysien perusteella voidaan arvioida, kuinka paljon arseenia prosesseissa esiintyy. Lisäksi arseenia seurataan erilaisista vesikierroista, jotta saadaan sel-

ville jätevedenkäsittelylaitokselle odotettavissa oleva arseenikuorma, arseenin stabiloitumisen onnistuminen sekä kuinka paljon arseenia rikastuu vesikiertoihin. Seurattavia vesikiertoja ovat 5-altaan ylite, kuonarikastamon vesikierrat sekä veden varastointialtaan vesi. (Mäenpää 2010.)

Yleisen arseenikierron lisäksi seurataan tarkasti myös pesuhapon käsittelyn prosessien arseenipitoisuutta ja sitä kautta lauhteenkäsittelyn arseenikuormitusta. Molemmista käsittelyyn tulevista lauhdeista analysoidaan arseeni, muita raskasmetalleja sekä halogeeneja. Lisäksi Larox-puristimen tuottamasta sakasta analysoidaan arseeni ja muita raskasmetalleita. Lauhteenkäsittelyn toimintaa seurataan päivittäin keräämällä 3-reaktorin ylitteestä automaattisen näytteenottimen avulla vuorokausinäyte, josta analysoidaan liukoinen rauta ja arseeni sekä pH. Tavoitearvo arseenille näytteessä on alle 3 mg/l ja raudalle puolestaan alle 0,1 mg/l. Lisäksi tehtaan automaatiojärjestelmään tallentuu minuutin välein 1- ja 3-reaktorin pH-arvo sekä eräitä muita jatkuvasti seurattavia prosessiparametreja. (Mäenpää 2010.)

Analysointi suoritettiin tutkimalla eri parametrien vaikutussuhteita toisiinsa muodostamalla kuvaajia. Aineistoksi valittiin laboratorioanalyysien tulokset sekä automaatiojärjestelmän prosessiparametrit tammikuun ja heinäkuun 2010 väliseltä ajalta. Analyysissä keskityttiin lähinnä tutkimaan 3-reaktorin liukoisen arseenin riippuvuutta eri tekijöistä. Kuten lähes kaikissa saostumisreaktioissa, myös arseenin saostamisessa liuoksen pH tiedetään tärkeäksi tekijäksi, joten sen vaikutusta liukoiseen arseeniin tutkittiin tarkasti. Vuorokausittaisista kokoomanäytteistä mitattua pH:ta käytettiin analyyseissa. Koska pH:n vaihtelu reaktoreissa on hyvin voimakasta (Kuva 9), tallentuneista pH-trendeistä mitattiin kuinka kauan päivittäin pH oli ollut alle 6 ja mikä oli pisin aika, jolloin pH oli koko ajan alle 6. Mikäli kokoomanäytteeseen oli kerätty useamman kuin yhden päivän ajan näytettä, laskettiin keskiarvot kyseisiltä päiviltä edellä mainituille ajoille. Näitä määritettyjä aikoja käytettiin analyyseissa kokoomanäytteen pH:n lisäksi.



**Kuva 9.** pH:n vaihtelu 3-reaktorissa yhden vuorokauden aikana. Kuvan tilanne esittää vaihtelua näytevuorokauden 10.12.2010 aikana. Kyseisen vuorokauden aikana pH on pysynyt tavoitetasolla tai sen yläpuolella, mutta vaihtelu on ollut merkittävää. 3-reaktorin optimi-pH 8 on merkitty kuvaan mustalla viivalla.

Liukoisen raudan ja arseeniin määrää sekä 3-reaktorin pH:ta, ja siitä muodostettuja parametreja tutkittiin ajan funktiona koko analyysiajalta, jotta voitaisiin havaita niiden kausittainen vaihtelu. Samalla myös parametrien välistä riippuvuutta tutkittiin alustavasti. Samanlainen analyysi tehtiin myös käyttämällä hyväksi automaattisesti tallentuvaa 1-reaktorin pH:ta, joka laskettiin päivittäisenä keskiarvona. 3-reaktorin liukoisen arseenin määrän riippuvuus liukoisen raudan määrästä, pH:sta ja ajasta jolloin pH oli matalampi kuin 6 selvitettiin. Näiden analyysien lisäksi tutkittiin miten vakuumihaihduttamolle sekä uppohaihduttamolle tuleva arseenin määrä vaikuttaa 3-reaktorin liukoisen arseenin määrään.

Historiallisen aineiston tarkastelun lisäksi lauhteenkäsittelyn haasteita ja ongelmakohtia selvitettiin haastattelemalla rikkihappotehtaiden henkilökuntaa. Haastattelut tehtiin vapaasti keskustellen kunkin työvuoron kanssa, ja niiden pääpainona oli pohtia haasteita prosessin hoitamisessa sekä tunnistaa eniten lauhteenkäsittelyn toimintaan vaikuttavia seikkoja. Lisäksi haastateltiin rikkihappotehtaiden käyttöinsinööriä ja aluetyönjohtajaa.

## **8.7 Lauhteen analysointi**

### **8.7.1 Näytteenotto ja -käsittely**

Tutkimus aloitettiin alkuselvityksellä kartoittamalla tilanne reaktoreissa. Alkuselvitys tehtiin kahtena päivänä. Toisena niistä Larox-kammiosuotopuristimella kuivattua sakkaa ei syötetty prosessiin ja toisena taas kyseistä sakkaa syötettiin prosessiin (Taulukko 3). Kumpanakin päivänä otettiin kerran kustakin reaktorista kaksi rinnakkaista näytettä eri näyteastioihin. Näytteenotto ajoitettiin Larox-sakan pulpperointipäivänä siten, että reaktoreissa oli varmasti jo Larox:n sakkaa. Alkuselvityksen näytteistä tutkittiin myös kokonaisarseeni ja –rauta. Seuraavassa vaiheessa oli tarkoitus seurata miten liukoisen raudan ja arseenin määrä vaihtelee päivän mittaan kussakin reaktorissa (aikapisteanalyysi, Taulukko 3). Näytteenotto tapahtui samaan aikaan kustakin reaktorista, aina sen jälkeen, kun edellinen näyte oli analysoitu. Näytteenottoväli oli 1,5–2,5 tuntia, ja päivässä näytteitä otettiin 3-5. Samaan tapaan näytteenotto suorittamalla mitattiin kuinka paljon kokonaisarseenin ja –raudan määrä muuttuu päivän aikana, ja kuinka liukoisuusosuudet vaihtuvat (Taulukko 3). Näiden lisäksi tutkittiin ferrosulfaatin virtaaman vaikutusta prosessiin muuttamalla sen arvoa (Taulukko 3). Analyysissä kokeiltiin viittä eri ferrosulfaatin annostusta.

**Taulukko 3.** *Näytteenottopäivämäärät sekä kustakin näytteestä tehdyt analyysit.*

päivämäärä	näytteen tyyppi ja tehdyt analyysit	erityistä
4.11.2010	alkuselvitys, kertaanäyte, liukoiset Fe- ja As-jakeet, kokonais-Fe ja -As	
5.11.2010	alkuselvitys, kertaanäyte, Fe- ja As-jakeet, kokonais-Fe ja -As	Larox-sakan pulpperoointia
9.11.2010	aikapisteanalyysi, liukoiset Fe- ja As-jakeet	
10.11.2010	aikapisteanalyysi, liukoiset Fe- ja As-jakeet	Larox-sakan pulpperoointia
15.11.2010	aikapisteanalyysi, liukoiset Fe- ja As-jakeet	Larox-sakan pulpperoointia
16.11.2010	aikapisteanalyysi, liukoiset Fe- ja As-jakeet	
2.12.2010	aikapisteanalyysi, liukoiset Fe- ja As-jakeet, kokonais-Fe ja -As	
8.12.2010	aikapisteanalyysi, liukoiset Fe- ja As-jakeet, kokonais-Fe ja -As	Larox-sakan pulpperoointia
10.12.2010	aikapisteanalyysi, liukoiset Fe- ja As-jakeet, kokonais-Fe ja -As	Larox-sakan pulpperoointia
14.12.2010	aikapisteanalyysi, liukoiset Fe- ja As-jakeet, kokonais-Fe ja -As	
17.1.2011	aikapisteanalyysi, liukoiset Fe- ja As-jakeet, kokonais-Fe ja -As	Larox-sakan pulpperoointia, ferrosulfaatin annostuksen säätely

Näytteet otettiin suunnitelman mukaisesti kunkin reaktorin pinnalta, minkä jälkeen ne kuljetettiin laboratorioon, jossa niiden käsittely alkoi välittömästi. Jos näytteestä oli tarkoitus analysoida kokonaisarseeni ja -rauta, otettiin siitä osanäyte ensimmäisenä käsittelyvaiheena. Seuraavaksi näytteistä mitattiin pH (Mettler Toledo SevenMulti Ion/pH/mV/ORP) ja ne suodatettiin suodatinpaperin läpi liukoisen raudan ja arseenin määrittämiseksi.

### 8.7.2 Raudan ja arseenin spesiaatio

Suodattamisen jälkeen näytteistä analysoitiin titraamalla kolmenarvoinen arseeni. Jokaisesta näytteestä tehtiin virheiden välttämiseksi kaksi rinnakkaista määritystä. Titraus perustuu arseenin hapettamiseen ceriumsulfaatilla (Outokumpu Oy). Ensimmäisessä vaiheessa liuoksen sisältämä mahdollinen  $\text{Fe}^{2+}$  hapetetaan  $\text{Fe}^{3+}$ :ksi Ferroin indikaattorina, jotta se ei häiritse arseenin määritystä. Raudan hapettamisen jälkeen arseeni hapetetaan viidenarvoiseksi titraamalla liuosta edelleen ceriumsulfaatilla. Tässä indikaattorina käytetään osmiumtetroksidia. (Liite 1.) Liukoinen  $\text{As}^{5+}$  määritettiin mittaamalla suodatetun näytteen kokonaisarseeni näytteistä atomiabsorptiospektrofotometrillä (Perkin Elmer AAnalyst 800, Liite 3) ja vähentämällä saadusta pitoisuudesta  $\text{As}^{3+}$ :n osuus.

Arseenimäärittelyn jälkeen näytteistä mitattiin kolorimetrisesti  $\text{Fe}^{3+}$ -pitoisuus (Mehling 1938, Scott 1941). Myös tässä analyysissä kustakin näytteestä tehtiin kaksi rinnakkaista määritystä. Määrittely perustuu  $\text{Fe}^{3+}$ :n ja salisylaatin muodostamaan violettiin yhdistee-

seen, jonka määrä voidaan mitata spektrofotometrisesti. (Liite 2.)  $\text{Fe}^{2+}$  määritettiin kuten  $\text{As}^{5+}$ , liukoinen kokonaisrauta mitattiin atomiabsorptiospektrofotometrillä (Perkin Elmer AAnalyst 200, Liite 4) ja saadusta pitoisuudesta vähennettiin  $\text{Fe}^{3+}$ :n osuus.

Kiintoainetta sisältävistä osanäytteistä analysoitiin ainoastaan kokonaisarseeni sekä – rauta. Näytteet liuotettiin käyttämällä hyväksi  $\text{HCl}$ :ia,  $\text{HNO}_3$ :a,  $\text{HF}$ :a sekä tarpeen mukaan kuumennusta. Liuottamisen jälkeen näytteet analysoitiin atomiabsorptiospektrofotometrillä, kuten suodatetutkin näytteet. (Liite 3, Liite 4.)

Koska kaikki näytteet eivät lienneet täydellisesti happokeitosta huolimatta, suodatettiin niihin jäänyt sakka ja tehtiin siitä sulate. Suodatinpaperi sakkoineen poltettiin posliiniupokkaassa ja jäähdytettiin, minkä jälkeen lisättiin noin 5 g kaliumpyrosulfaattia ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ). Tämän jälkeen seos sulatettiin laitamalla upokas  $700\text{ }^\circ\text{C}$  uuniin seitsemäksi minuutiksi. Lämmityksen jälkeen sulate liuotettiin tarkasti veteen ja siitä määritettiin ICP:lla kunkin alkuaineen pitoisuus (Liite 5). Sulatteen perusteella jäljelle jäänyt sakka sisälsi rautaa, joten niihin näytteisiin, joihin sakkaa jäi, lisättiin raudan pitoisuuteen 200 mg/l.

### 8.7.3 Muiden aineiden määrittäminen

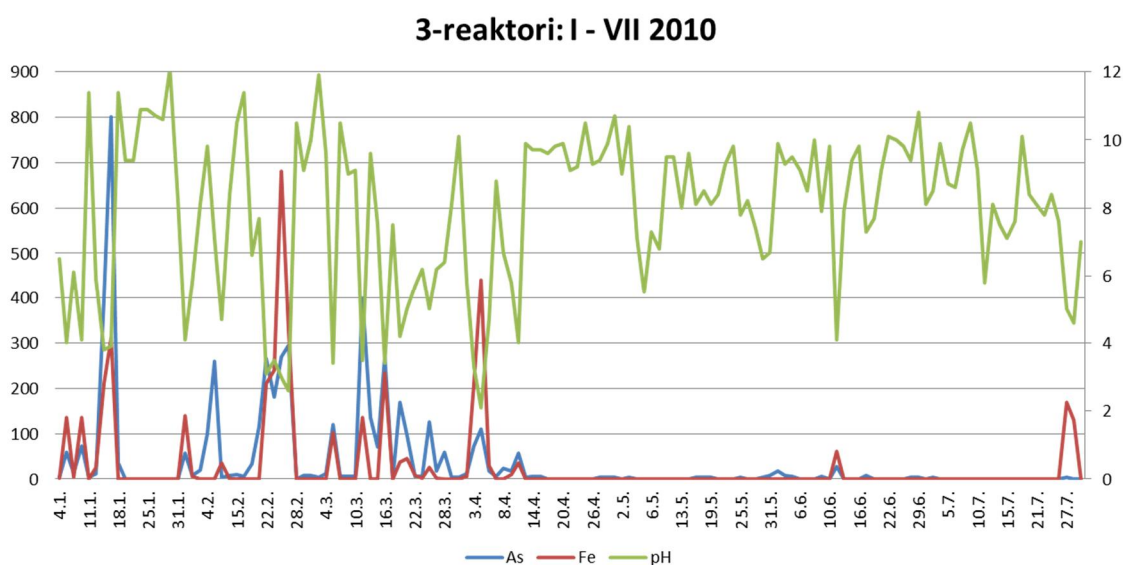
Osasta näytteitä määritettiin myös muita alkuaineita, pääosin raskasmetalleja, jotta saataisiin tietää kuinka paljon käsiteltävän liuoksen alkuainekoostumus vaihtelee eri tilanteissa. Lisäksi tutkittiin mitkä aineet esiintyvät liukoissa muodossa ja mitkä kiinteässä, ja miten tämä suhde vaihtelee reaktoreittain. Liukoiset aineet tutkittiin suodatetuista näytteistä, ja kokonaismäärät sekä kiinteiden aineiden pitoisuudet kiintoainetta sisältävistä osanäytteistä. Analyysissä käytettiin valmiiksi käsiteltyjä näytteitä, joista oli jo määritetty arseeni sekä rauta. Määrittäminen suoritettiin ICP-tekniikalla BOHA:n henkilökunnan toimesta (Thermo Scientific iCAP 6000 series, Liite 5).

## 9 TULOKSET

### 9.1 Lauhteenkäsittelyn haasteet

#### 9.1.1 Historiallisen aineiston analyysi

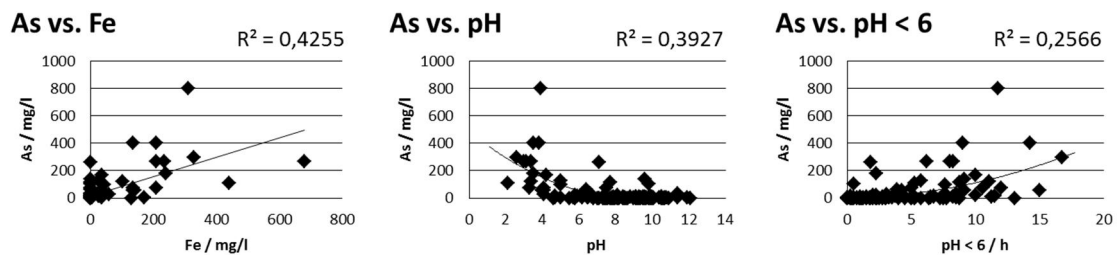
3-reaktorista lähtevä liukoinen arseeni näyttää korreloivan jossain määrin näytteen pH:n kanssa (Kuva 10). Yleisesti voidaan sanoa, että mitä matalampi näytteen pH on, sitä enemmän se sisälsi liukoista arseenia. Alkuvuosi 2010 on ollut haasteellisin lauhteenkäsittelyn kannalta, sillä tuolloin oli runsaasti liukoisen arseenin ja raudan piikkejä (Kuva 10). Lisäksi liukoisen arseenin ja raudan piikit esiintyivät samoina päivinä. Tuolloin reaktoreiden ilmaventtiileissä oli ongelmia, eikä niihin pystytty syöttämään tarpeeksi ilmaa, mikä selittää osaltaan ongelmaa (Mäenpää 2010). Lauhteiden ja Larox:n sakan analyyseistä selviää, että alkuvuonna lauhteenkäsittelyn arseenikuormitus ei ole ollut kesää huomattavasti korkeampi, joten käsittelyyn tulevan arseenin määrä ei ole ainoa liukoisen arseenin määrään 3-reaktorissa vaikuttava tekijä. Historiallisen tutkimusaineiston perusteella tilanne lauhteenkäsittelyssä vaihtelee huomattavasti.



**Kuva 10.** Liukoisen arseenin ja raudan määrät sekä pH 3-reaktorista kerätyssä näytteessä. Aineisto on osa tutkimuksessa käytettyä historiallista aineistoa.

Historiallisen aineiston korrelaatioanalyysin perusteella aina pH:n ollessa alle 5 arseenia on ollut liukoisena runsaasti (Kuva 11). Myös korrelaatiokerroin ( $R^2=0,3927$ ) osoittaa, että pH:lla ja liukoisen arseenin määrällä 3-reaktorissa on yhteys. Positiivinen korrelaatio

tio voidaan havaita myös liukoisen arseenin ja sen kokonaisajan, jolloin pH on ollut alle 6, välillä. Korrelaatiokertoimen perusteella riippuvuussuhde ei ole niin merkittävä kuin näytteen pH:n ja liukoisen arseenin välillä. Mutta ajan, jolloin pH oli pienempi kuin 6, kasvaessa alkaa arseenipitoisuudessa olla hajontaa (Kuva 11). Samanlainen analyysi tehtiin myös liukoisen arseenin ja pisimmän yhtäjaksoisen ajan, jolloin pH on ollut matalampi kuin 6 välillä. Todettiin, että kokonaisaika, jolloin pH oli alle 6, oli merkittävämpi kuin pisin yhtäjaksoinen aika, jolloin pH oli alle 6. Selkeä lineaarinen riippuvuus havaitaan myös liukoisen raudan ja arseenin välillä (Kuva 11), mikä kertoo liukoisen arseenin ja raudan samanaikaisesta esiintymisestä 3-reaktorissa. Saostuminen ei siis tapahdu epäsovivista olosuhteista johtuen.

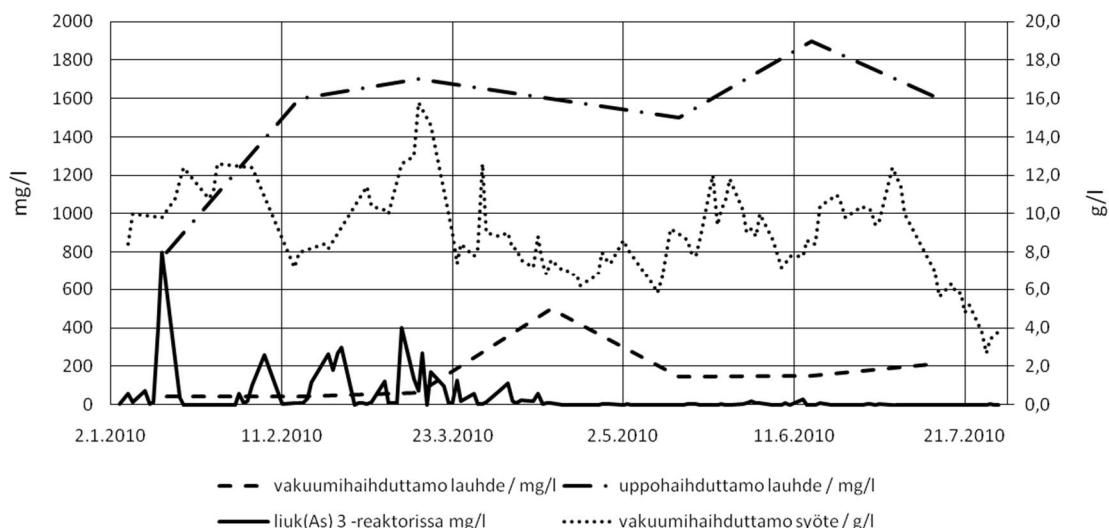


**Kuva 11.** Liukoisen arseenin pitoisuuden päiväkeskiarvon riippuvuus liukoisesta raudasta (päiväkeskiarvo), pH:sta (päiväkeskiarvo) sekä siitä ajasta, jonka pH on alle 6 3-reaktorista kerätyissä näytteissä. Aineistona käytetty historiallista aineistoa tammi-heinäkuulta 2010.

Myös 1-reaktorissa pH vaihtelee samalla tavalla kuin 3-reaktorissa, minkä vuoksi 1-reaktorin pH:n vaikutusta liukoisen arseenin määrän 3-reaktorissa tutkittiin. Koska 1-reaktorista ei kerätä näytettä, määritettiin historiallisesta aineistosta kullekin päivälle keskiarvo-pH sekä sen keskihajonta. Alkuvuonna pH oli asetusarvoaan korkeampi ja samalla myös liukoisen arseenin määrä oli korkeimmillaan 3-reaktorissa, joten myös 1-reaktorin pH:lla voi olla vaikutusta arseenin saostumiseen.

Koska sekä alipainehaihduttamon että uppohaihduttamon lauhteiden ja alipainehaihduttamolle menevän pesuhapon arseenipitoisuus tutkitaan, voitiin arvioida myös käsitteilyyn tulevan arseenin määrän vaikutusta lauhteenkäsittelyn toimintaan. Analyysien perusteella voidaan todeta, että käsitteilyyn tulevan arseenin määrä ei vaikuta prosessin tehokkuuteen (Kuva 12). Suuretkin arseenimäärät pystytään käsittelemään, jos saostusolosuhteet ovat oikeat. Käsiteltävien liuosten arseenimäärät kasvoivat kesää kohden, kun taas 3-reaktorin liukoinen arseeni oli korkeimmillaan alkuvuodesta. Lauhteiden analysoinnin perusteella ei voida kuitenkaan tietää täydellistä totuutta lauhteenkäsittelyn arseenikuormituksesta, sillä siihen vaikuttavat merkittävästi Larox-puristimen käyttö sekä muut liuokset, jotka niiden mahdollisen arseenipitoisuuden vuoksi syötetään lauhteenkäsittelyyn.





**Kuva 12.** Haihduttamoiden ja lauhtenkäsittelyn arseenikuormitus sekä 3-reaktorin liukoinen arseeni tammi-heinäkuussa 2010. Vakuumihaihduttamon syöte tarkoittaa arseenipitoisuutta, joka tulee haihduttamoille, lauhteiden arseenipitoisuus puolestaan arseenipitoisuutta joka tulee lauhtenkäsittelyyn.

### 9.1.2 Haasteet henkilökunnan näkökulmasta

Lauhtenkäsittelyn suurimmaksi haasteeksi todettiin kaikissa haastatteluissa sen riittämätön kapasiteetti nykyisille liuosmäärille. Lisäksi reaktoreiden hyötytilavuus on nimellistä tilavuutta pienempi reaktoreihin saostuneen kipsin vuoksi. Kapasiteetin pienuuden vuoksi reaktorit tulevat helposti yli, mikä aiheuttaa alueelle epäsiisteyttä ja työhygieenisii haittoja. Lisäksi reaktorit toisiinsa yhdistävät ylijuoksuputket tukkeentuvat helposti, mikä voi niin ikään aiheuttaa tulvimista. Ylijuoksuputkien avartaminen helpottaisi tilannetta. Toinen merkittävä puute on se, että lauhtenkäsittelyllä ei ole ollenkaan puskuritilavuutta, vaan alkuainekoostumukseltaan ja konsentraatioiltaan vaihtelevat liuokset joutuvat suoraan prosessiin. Puskurialtaan avulla käsiteltävät liuokset voitaisiin syöttää systeemiin tasaisemmin ja happamia liuoksia pystyttäisiin neutraloimaan.

Puskurikapasiteetin puuttumisesta johtuen on pH:n säätäminen vaikeaa. Jos pH pääsee laskemaan hyvin happamaksi, voi tilanteen korjaamiseen mennä aikaa jopa vuorokausi, sillä neutraloimiseen käytettävän kalkin syöttökapasiteetti ei riitä. Myös kalkin siirtolinjat tukkeutuvat. Happamien liuosten lisäksi kalkin syöttö aiheuttaa ongelmia pH-säädössä. Kalkkilinja ja sen venttiilit voivat tukkeutua, jolloin kalkinsyöttö estyy kokonaan. pH:n säätämistä helpottaisi myös se, että valmistettava kalkkiliemi olisi tasalaatuista. Tällä hetkellä laitteisto on sellainen, että kalkkimaidon pitoisuus ei ole vakio. Myös toisen käytössä olevan kemikaalin, ferrosulfaatin, pitoisuuden vaihtelu, joka johtuu pääosin liuotusaltaan sekoituksesta, aiheuttaa vaikeuksia prosessin säätämisessä. Lisäksi venttiilien ja linjan tukkeutuminen on ongelma. Epäselvyyttä oli myös prosessiin aivan viimeisessä vaiheessa lisättävän polymeerin syötössä, jonka käyttö on satunnaista.

Henkilökunta totesi myös, että Larox-puristimen sakan syöttö prosessiin aiheuttaa usein pH:n laskun. Syynä on sakan happopitoisuus eli rikkihapon jääminen kuivattuun sakaan. Lauhteenkäsittelyyn ulkopuolelta tulevat satunnaiset sakat ja liuokset sotkevat usein prosessin, sillä niiden tarkkaa koostumusta ja pH:ta ei tunneta. Ne pitäisi syöttää tasaisemmin käsittelyyn.

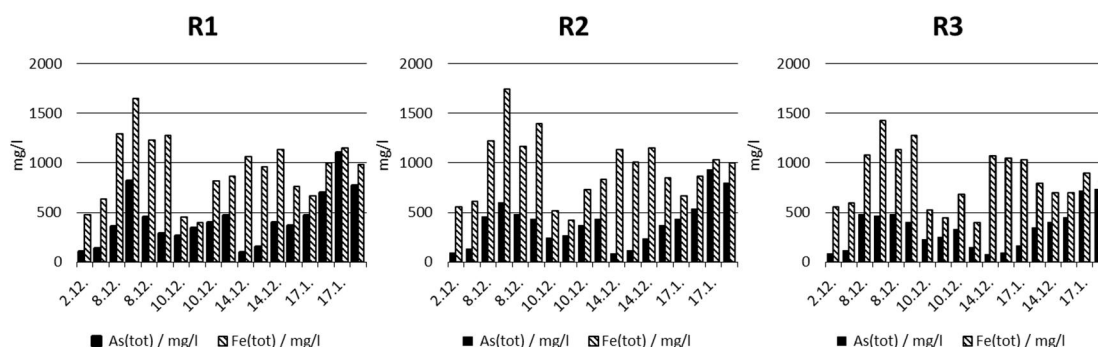
Reaktorien tulvimisen vuoksi alue on sotkuinen ja likainen. Reaktoreista valuva seos voi sotkea myös sähkölaitteita, mikä on vaarallista. Suurin ongelma on kuitenkin työhygieeninen. Myös kalkkipöly aiheuttaa ympäristön likaantumista. Vuorokausinäyte kerätään tällä hetkellä astiaan, josta toimitetaan näytettä laboratorioon vain osa kerätystä liuoksesta. Näyteastia pitäisi myös suojata paremmin, jottei näyte kontaminoidu esimerkiksi rikkihapolla. Näytteenoton edustavuus on siis kyseenalaista. Turvallisin ratkaisu olisi toimittaa analysoitavaksi koko kerätty näyte suljetussa astiassaan.

## **9.2 Lauhteenkäsittelyn toiminnan seuranta**

### **9.2.1 Käsittelyyn tulevan arseenin määrä ja sen jakeet**

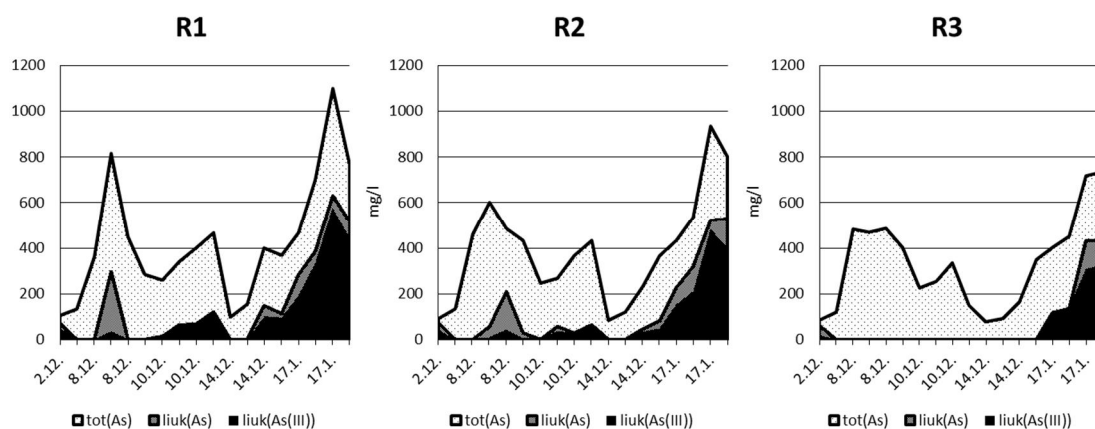
Lauhteenkäsittelyyn tulevan arseenin tarkkaa määrää ei tutkita, on ainoastaan oletettu, että se vaihtelee huomattavasti, sillä lauhteenkäsittelyyn syötettävä liuos ei ole tasalaatuista. Tämän takia yhtenä selvitettävänä seikkana oli arseenin kokonaismäärä reaktoreissa. Samalla seurattiin raudan kokonaismäärää reaktoreissa, sillä tiedetään, ettei se ole tasainen ferrosulfaatin liuottamisen ja syötön ongelmien vuoksi. Saostumis- ja haptumisreaktion etenemistä tutkittiin mittaamalla kokonaisraudan ja -arsenin lisäksi liukoisen  $\text{As}^{3+}$ :n,  $\text{As}^{5+}$ :n,  $\text{Fe}^{2+}$ :n ja  $\text{Fe}^{3+}$ :n määrää kussakin reaktorissa.

Kuten oli oletettavissa, arseenin määrä vaihteli huomattavasti eri päivinä ja saman päivän aikana (Kuva 13). Korkeimmillaan pitoisuus oli 1100 mg/l ja alimmillaan 80 mg/l koko havaintoaineistossa. Suurin vaihtelu pitoisuudessa saman päivän aikana oli 370 mg/l ja 1100 mg/l välillä. Tuolloin Larox-puristin oli käytössä, kuten myös muina suuren vaihtelun päivinä, mikä selittää osaltaan vaihtelun, sillä Larox:n sakka syötetään lauhteenkäsittelyyn panosmaisesti eli sakan syöttö ei ole jatkuvaa. Arseenin huippupitoisuudet mitattiin Larox-sakan pulpperoinnin aikana. Kuten arseenin, myös raudan määrä on vaihdellut paljon, suurimmillaan se on ollut 1750 mg/l ja pienimmillään 400 mg/l (Kuva 13). Raudankaan pitoisuus ei ole pysynyt vakiona saman päivän aikana, vaikka ferrosulfaatin tasaisen syötön perusteella sen pitäisi olla vakio. Prosessiin on pyritty syöttämään rautaa siten, että sen pitoisuus olisi 600 mg/l. (Kuisma 2010).



**Kuva 13.** Kokonaisarseenin ja -raudan määrät kussakin reaktorissa näytteenottopäivinä kerätyissä näytteissä.

Kuvassa 14 on esitetty kuinka suuri osuus kokonaisarseenista on ollut liukoissa muodossa, ja kuinka suuri osuus liukoisesta arseenista puolestaan on ollut pelkistyneessä  $\text{As}^{3+}$ -muodossa. Voidaan todeta, että suurin osa arseenista on tutkituissa tilanteissa ollut saostuneena, mutta jos arseeni on ollut liukoista, on se myös useimmiten ollut pelkistynyttä (Kuva 14). Liukoista arseenia on eniten 1- ja 2-reaktoreissa, mikä on normaalia, koska kyseessä on kolmivaiheinen saostumisprosessi. 3-reaktorissa liukoista arseenia oli ainoastaan kahtena päivänä, joina molempina prosessissa oli ongelmia pH:n säädön kanssa. Ongelmapäivät sijoittuvat havaintoaineiston loppupäähän (Kuva 14).

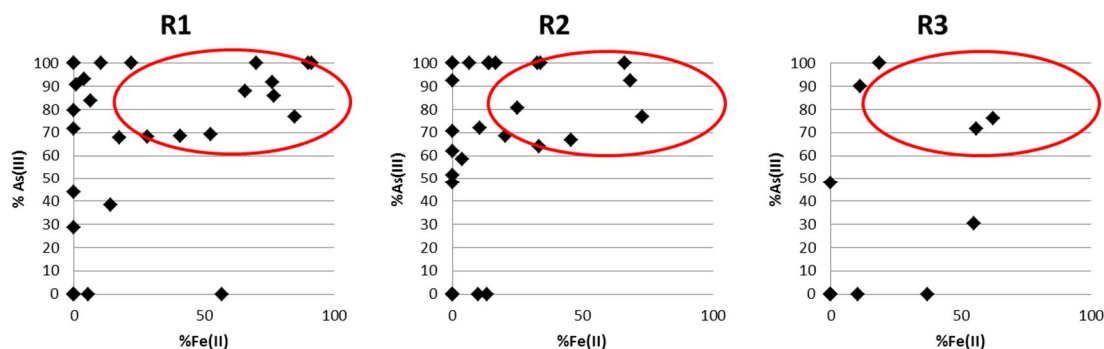


**Kuva 14.** Kokonaisarseenin, liukoisen kokonaisarseenin ( $\text{As}^{5+}$  ja  $\text{As}^{3+}$ ) sekä liukoisen  $\text{As}^{3+}$ :n pitoisuudet kussakin reaktorissa kerätyissä näytteissä (Taulukko 3).

Liukoisen raudan määrän osuus on ollut samankaltainen kuin liukoisen arseenin, eli se on ollut korkeimmillaan 17.1.2011. Erona liukoiseen arseeniin on kuitenkin se, että puolet liukoisesta raudasta voi olla hapettuneessa muodossa eli  $\text{Fe}^{3+}$ :na, kun taas kaikki liukoinen arseeni oli pelkistyneessä muodossa. Hapettuessaan rauta ei siis saostu heti.

Pelkistyneen raudan eli  $\text{Fe}^{2+}$ :n osuuden liukoisesta kokonaisraudasta vaikutusta arseenin hapetusmuotoon tutkittiin korrelaatioanalyysin avulla. Aina, kun liukoksessa on pelkistynyttä rautaa ( $\text{Fe}^{2+}$ ), suurin osa arseenista on myös arseniittina eli pelkistyneenä (Kuva

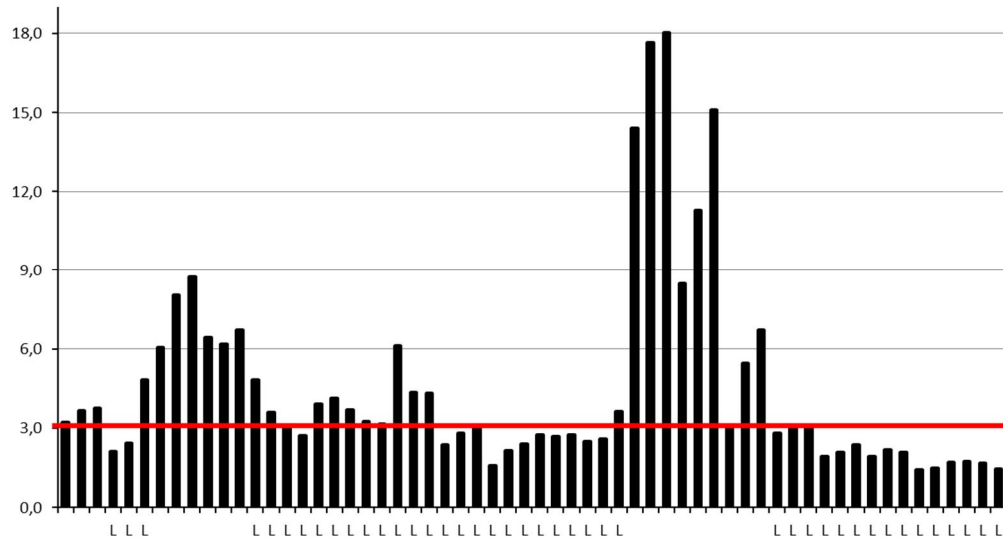
15). Arseenia ei esiinny koskaan täysin hapettuneena, jos rautaa on pelkistyneenä. Toisaalta 1- ja 2-reaktoreissa arseeni on pelkistyneenä, vaikka rauta olisikin jo suurimmaksi osaksi hapettunut (Kuva 15). Arseeni ei siis hapetu 1- ja 2-reaktoreissa tehokkaasti, vaikka suurin osa raudasta olisi jo hapettunut. 3-reaktorissa molemmat ovat hapettuneena muutamia hajapisteitä lukuun ottamatta. Myös 3-reaktorissa arseeni esiintyy pelkistyneenä, jos rautaa pelkistyneessä muodossa.



**Kuva 15.** Hapettumattoman liukoisen arseenin ( $As^{3+}$ ) prosenttiosuuden liukoisesta kokonaisarseenista riippuvuus hapettumattoman liukoisen raudan ( $Fe^{2+}$ ) prosenttiosuudesta liukoisesta kokonaisraudasta reaktoreittain. Alue, jossa rauta ja arseeni ovat molemmat pelkistyneenä, on ympäröity punaisella.

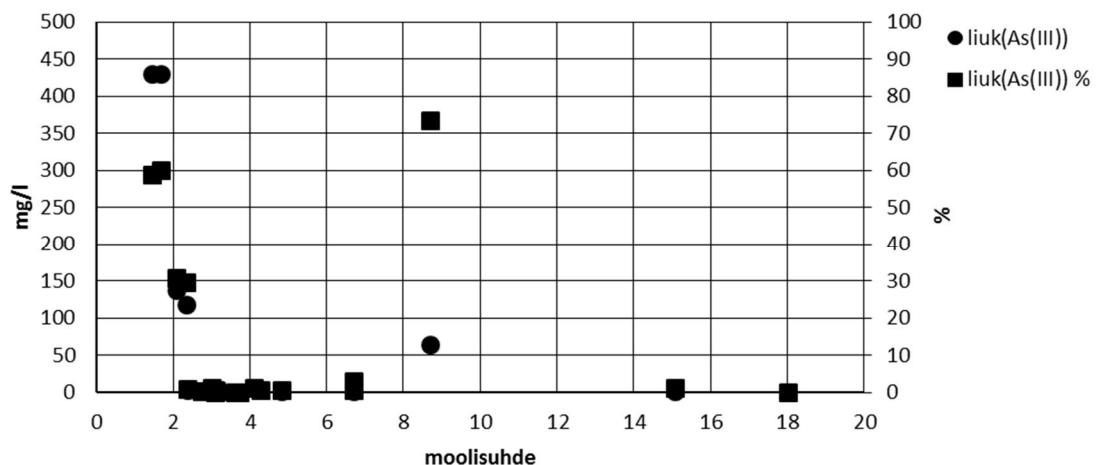
### 9.2.2 Fe/As-moolisuhde

Ferriarsenaatin saostumiselle tärkeä raudan ja arseenin moolisuhde määritettiin kokonaisanalyyseistä. Jotta saostuminen olisi tehokasta, ja muodostuva ferriarsenaatti stabiiliä, tulisi moolisuhteen olla vähintään 3-4. Tutkimuksessa moolisuhde määritettiin seitsemänä havaintopäivänä jokaisesta reaktorista. Kuten arseenin määrä reaktoreissa, myös moolisuhde vaihtelee huomattavasti (Kuva 16). Lähes jokaisella kerralla, kun Larox-puristimella kuivattua sakkaa on syötetty prosessiin, moolisuhde on ollut huomattavan paljon pienempi kuin 3, alimmillaan 1,4. Noin 43 %:ssa havaintopisteistä Fe/As-moolisuhde oli pienempi kuin 3. Sakan pulpperoinnin aikana vastaava prosenttiluku on 62. Toisaalta välillä moolisuhde on ollut myös hyvin korkea, johtuen enemmän arseenin hyvin matalasta määrästä prosessissa kuin raudan ylimäärästä (Kuva 16).



**Kuva 16.** Arseenin ja raudan välinen moolisuhde kussakin tutkitussa kokonaisnäytteessä. Kirjain L tarkoittaa näytettä, joka on otettu silloin kuin Larox-puristimella kuivattua sakkaa on pulperoitu prosessiin.

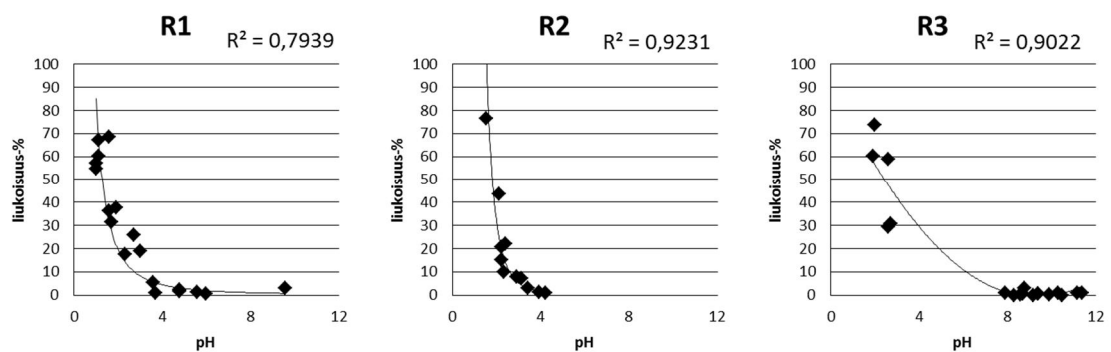
3-reaktorissa olevan liukoisen arseenin määrä voidaan olettaa samaksi kuin läjitysalueen tiivisaltaalle loppusijoitukseen menevän liukoisen arseenin määrä, joten sen perusteella voidaan tutkia lauhteenkäsittelyprosessin onnistumista. Kuvassa 17 on esitetty liukoisen arseenin osuuden liukoisesta kokonaisarseenista 3-reaktorissa riippuvuus raudan ja arseenin moolisuhteesta. Sen perusteella voidaan sanoa, että aina kun moolisuhde on alle 2,5, huomattavia määriä arseenia jää liukoiseen muotoon 3-reaktorissa. Liukoista arseenia on päätynyt läjitysalueelle myös suurilla moolisuhteen arvoilla (Kuva 17), joten moolisuhde ei selvästi ole ainut saostamisen onnistumiseen vaikuttava tekijä.



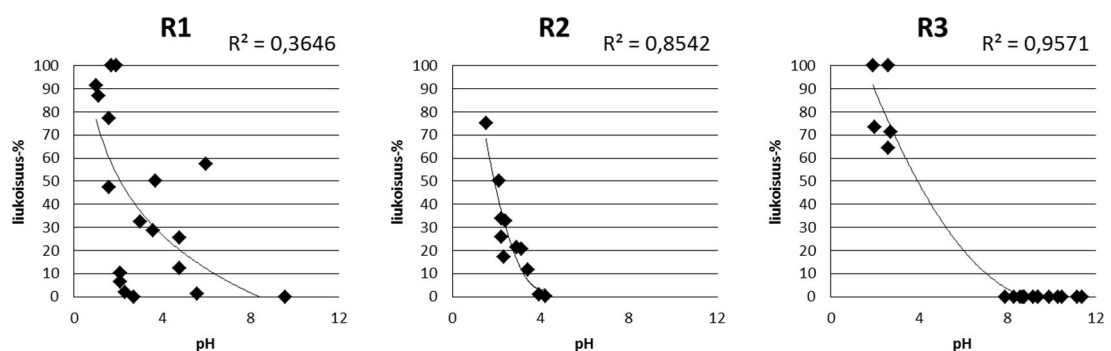
**Kuva 17.** 3-reaktorin liukoisen arseenin määrän ja sen osuuden liukoisesta kokonaisarseenista riippuvuus 3-reaktorin Fe/As-moolisuhteesta.

### 9.2.3 pH:n vaikutus saostumiseen

pH on erittäin merkittävä tekijä arseenin saostamisen kannalta. Se vaikuttaa ferriar-senaatin saostumiseen, sekä myös raudan ja arseenin hapettumiseen. Tätä ei voitu todeta historiallisen aineiston avulla, sillä näytteistä oli analysoitu ainoastaan liukoinen kokonaisarseeni. Liukoisen arseenin ja pH:n välillä on näkyvissä erittäin selkeä korrelaatio, samoin liukoisen raudan ja pH:n (Kuva 18, Kuva 19). Arseenin tapauksessa korrelaatiokertoimet osoittavat voimakkaan riippuvuuden pH:sta jokaisessa reaktorissa, pienimmilläänkin korrelaatiokerroin on lähes 0,8. pH:n laskiessa alle 4:n, kasvaa liukoisen arseenin määrä reaktoreissa eksponentiaalisesti reaktorista riippumatta (Kuva 18). Samankaltainen riippuvuus on havaittavissa myös raudan tapauksessa. Liukoisen raudan ja pH:n välinen riippuvuus on korrelaatioanalyysin mukaan voimakkainta 2- ja 3-reaktoreissa, mutta myös 1-reaktorissa voidaan havaita selkeä riippuvuus, vaikka korrelaatiokertoimen arvo onkin pienempi kuin muissa reaktoreissa. Molempien, raudan sekä arseenin, tapauksessa liukoisuusprosentti on nolla tai erittäin lähellä sitä, kun pH reaktorissa on suurempi kuin 8. Tämän perusteella 3-reaktorin tavoite-pH (8) on perustellusti valittu.



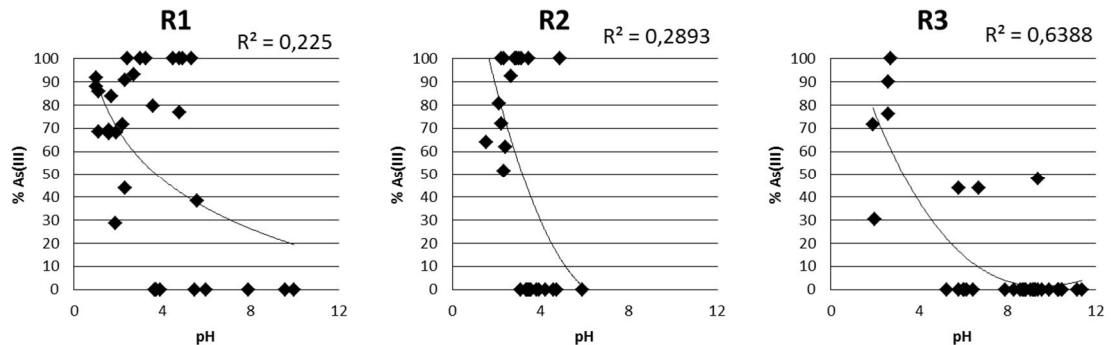
**Kuva 18.** Arseenin liukoisuusprosentin riippuvuus pH:sta kussakin reaktorissa.



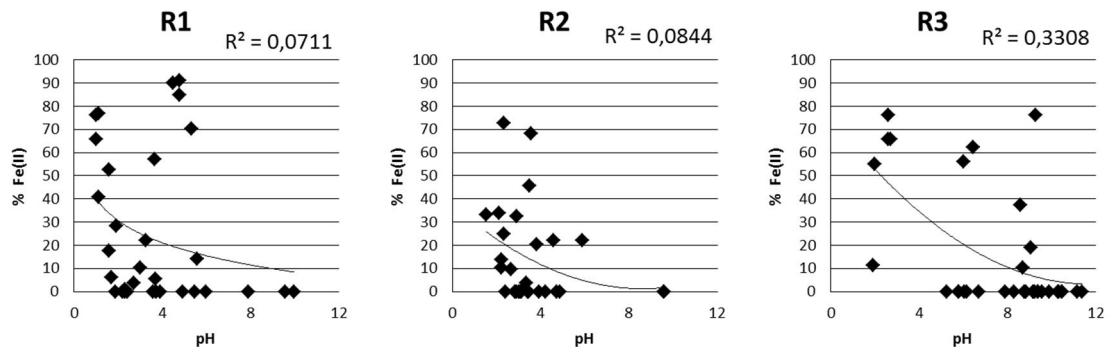
**Kuva 19.** Raudan liukoisuusprosentin riippuvuus pH:sta kussakin reaktorissa.

Jotta saostuminen tapahtuisi, pitää sekä arseenin että raudan olla hapettuneena. pH vaikuttaa myös hapettumiseen, sillä tilanteissa, joissa pH oli matala, oli arseeni arseniittina (Kuva 20). 1- ja 2-reaktoreissa riippuvuudesta kertova korrelaatiokerroin on pienempi

kuin 3-reaktorissa. Tämä johtuu todennäköisesti siitä, että arseeni hapettuu lopullisesti vasta 3-reaktorissa. Riippuvuussuhde ei kuitenkaan ole yhtä selkeä kuin liukoisuusprosentin tapauksessa. Raudan hapettuminen ei näytä riippuvan pH:sta ei ole 1- eikä 2-reaktorissa, sillä myös happamissa oloissa rauta saattoi olla täysin hapettuneena (Kuva 21). Raudan hapettumiseen vaikuttavat selkeästi muut tekijät näissä reaktoreissa. Silmäämääräisesti voidaan kuitenkin havaita, että myös raudalla pelkistynyttä muotoa esiintyy enemmän happamissa kuin neutraaleissa tai alkalisissa olosuhteissa.



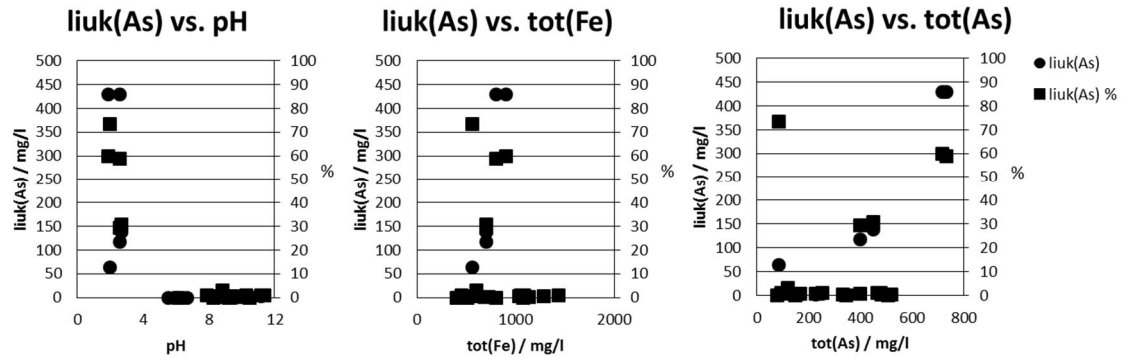
**Kuva 20.** Liukoisen  $As^{3+}$ :n prosenttiosuuden liukoisesta kokonaisarseenista riippuvuus pH:sta kussakin reaktorissa.



**Kuva 21.** Liukoisen  $Fe^{2+}$ :n prosenttiosuuden liukoisesta kokonaisraudasta riippuvuus pH:sta kussakin reaktorissa.

#### 9.2.4 Käsitellyn lauhteen liukoisen arseenin määrään vaikuttavat tekijät

3-reaktorin liukoisen arseenin eli prosessista poistuvan liukoisen arseenin määrä riippuu raudan ja arseenin moolisuhteesta reaktorissa (Kuva 17). Tämän lisäksi tutkittiin 3-reaktorin liukoisen arseenin määrän riippuvuutta pH:sta, kokonaisraudasta ja kokonaisarseenista (Kuva 22). pH:lla on selkeä yhteys lauhteenkäsittelystä poistuvan liukoisen arseenin määrään (Kuva 18, Kuva 22). Kun 3-reaktorin pH on alle 3, prosessi menettää toimintakykynsä ja arseeni ei saostu tehokkaasti.



**Kuva 22.** 3-reaktorin liukoisen arseenin määrän riippuvuus pH:sta, kokonaisraudan pitoisuudesta sekä arseenin kokonaispitoisuudesta.

Liukoisen arseenin määrä nousee myös silloin, kun 3-reaktorin kokonaisraudan määrä on pienempi kuin 700 mg/l (Kuva 22). Korrelaatio ei ole kuitenkaan selkeä, ja prosessi on toiminut myös tätä pienemmillä rautakonsentraatioilla. Voidaan kuitenkin nähdä, että korkeilla raudan määrillä saostuminen on lähes täydellistä. Myös kokonaisarseenin määrä näyttää jonkin verran vaikuttavan prosessin suorituskykyyn. Tämä on havaittavissa erityisesti silloin, kun käsiteltävä arseenin määrä on suurempi kuin 400 mg/l (Kuva 22). Todennäköisesti vaikutus ei johdu suoraan arseenin suuresta pitoisuudesta vaan sen vaikutuksesta muihin prosessiparametreihin.

## 9.2.5 Ferrosulfaatin syötön tarkkuus

Ferrosulfaatin annostuksen säädettävyyttä tutkittiin muuttamalla virtaaman määrää tasaisin väliajoin. Virtaaman asetusarvo systeemissä on 300 l/h, ja sen lisäksi tutkimuksessa käytettiin virtaamia 270, 330, 360 ja 390 l/h. Sääto tehtiin 1,5 tunnin välein, joten ainakin 1-reaktorissa raudan määrän pitäisi vastata viimeksi asetettua virtaamaa. Näytteistä määritettyjen kokonaisrautapitoisuuksien perusteella voidaan todeta, että raudan pitoisuus kussakin reaktorissa ei ole verrannollinen säädettyyn annostukseen, vaan esimerkiksi rautaa oli enemmän virtaaman 300 l/h jälkeen kuin 330 l/h jälkeen. Voidaan todeta, että virtaamaan perustuva annostus ei ole kyseisissä olosuhteissa tarkka.

## 9.2.6 Lauhteen sisältämät muut aineet

Reaktoreissa muodostuvan sakan liukoisuusominaisuudet sekä ulkonäkö vaihtelivat voimakkaasti. Siksi tutkittiin eroja Larox-puristimen sakkaa pulpperoitaessa muodostuvan sakan, ja pelkän lauhdeajon sakan alkuainekoostumuksessa. Lisäksi tutkittiin mitkä aineet ovat liukoissa ja mitkä kiinteässä muodossa, ja miten niiden suhde muuttuu reaktorista toiseen siirryttäessä. Liukoisten aineiden määrä tutkittiin suodattamalla näyte, kiinteässä muodossa olevat aineet määritettiin suodattamattomasta näytteestä. Saostuneet aineet esiintyvät reaktoreissa muodostuneessa lietteessä. Taulukossa 4 on esitetty alkuaineiden keskimääräinen konsentraatio yhdessä Larox-sakan syöttötilanteessa ja yhdessä lauhdeajo-tilanteessa sekä konsentraatioiden massasuhte.



**Taulukko 4.** Eri alkuaineiden pitoisuudet normaaliajon aikana sekä Larox-ajon aikana (mg/l) sekä normaaliajon ja Larox-ajon konsentraatioiden massasuhde.

alkuaine	c(tot), normaaliajo (mg/l)	c(tot), Larox-ajo (mg/l)	massakonsentraatioiden suhde
As	180	270	1,5
Ba	0	1,7	
Ca	2500	3400	1,4
Cd	0,9	5,8	6,3
Cr	0,4	1,2	2,7
Cu	0,6	19	32
Fe	370	440	1,2
Mg	48	59	1,2
Mn	4,1	3,8	0,9
Ni	0,5	2,4	4,8
Pb	8,0	5100	640
S	1200	2800	2,3
Se	0,0	340	
Zn	2,6	18	6,9

Eri alkuaineita on reaktoreissa hyvin eri määriä ja erot huomattavia. Lähes kaikkia tutkittuja aineita on Larox:n sakan pulpperoinnin aikana huomattavasti enemmän kuin normaalitilanteessa (Taulukko 4). Lisäksi havaitaan, että seleeniä ja bariumia ei esiinny ollenkaan normaaliajon aikana. Huomattavimmat konsentraatioerot ovat kadmiumilla, kuparilla, nikkelillä, sinkillä ja lyijyllä, joista lyijyn 640-kertainen pitoisuus Larox:n sakan pulpperoinnin aikana on kaikkein suurin.

Suuri osa tutkituista alkuaineista on liukoisenä 1- ja 2-reaktoreissa, mutta kiinteinä 3-reaktorissa. Näin käyttäytyvät arseeni, kadmium, kupari, rauta, nikkeli ja sinkki. Liukoisien magnesiumin ja kromin pitoisuudet laskevat siirryttäessä 1-reaktorista 3-reaktoriin. Kalsiumista noin puolet on kaikissa tutkituissa näytteistä liukoisenä. Seleeni ja lyijy puolestaan olivat kokonaan saostuneena kaikissa tutkituissa näytteissä. Suuria eroja liukoisuudessa Larox-sakkaa pulpperoitaessa verrattuna normaaliin lauhdeajoon ei ole, ja myös niiden trendit ovat samanmuotoisia.

## 10 POHDINTA

### 10.1 Sakan koostumus

Lauhteenkäsittelyssä käsiteltävien liuosten ominaisuuksien suuren vaihtelun vuoksi läjitysalueelle pumpattavan sakan tarkka koostumus ei ole täysin tiedossa. Aiemmissa selvityksissä on todettu että se koostuu enimmäkseen kalsiumsulfaattista eli kipsistä, lyijysulfaattista sekä raudan yhdisteistä (BOHA:n ympäristölupa 2004). Prosessiin syötettävä kalkki sekä ferrosulfaatti muodostavat helposti kalsiumsulfaattia, jonka on todettu vaikuttavan positiivisesti arseenin poistotehokkuuteen ferriarsenaattina (Papassiopi et al. 1996). Kalsiumin stabiloivan vaikutuksen lisäksi se voi muodostaa arseenin kanssa yhdisteitä (Bothe & Brown 1999). Kalsiumarsenaatteja esiintyy todennäköisesti sakassa, sillä kalsiumin määrä on suuri arseenin määrään verrattuna, minkä lisäksi ympäröivän liuoksen pH 3-reaktorissa on optimaalinen kalsiumarsenaattien syntymiselle (Bothe & Brown 1999). Myös lyijysulfaatin läsnäolo sakassa on todennäköistä, sillä käsittelyyn tulee merkittäviä määriä lyijyä Larox:n sakan mukana. Koska kupari ja nikkeli saostuvat vasta 3-reaktorissa, saostuminen tapahtuu pH:n nousemisen vaikutuksesta. Tämä tarkoittaisi, että kyseiset aineet muodostaisivat hydroksideja, mistä seuraisi, että sakka sisältäisi jonkin verran myös niitä.

On oletettu, että sakassa olevat rautayhdisteet sisältävät arseenia, ja ainakin osa siitä olisi ferriarsenaatin muodossa. Raudan ja arseenin moolisuhde neljä on optimaalinen ferriarsenaatin saostumiselle. Optimi-pH ferriarsenaatin muodostumiselle on selvästi happaman puolella, kuten myös ferriarsenaatista kiteytyvän skoridiitin muodostumisen optimi-pH. (Papassiopi et al. 1996, Vircikova et al. 1995.) BOHA:n prosessissa on tarpeeksi hapan pH ainoastaan 1- ja 2-reaktorissa, 3-reaktorissa pH nostetaan kalkin avulla alkalisen puolelle, jossa ferrirsenaatin ei pitäisi pysyä enää stabiilina. On todennäköistä, että myös BOHA:n tapauksessa lauhteenkäsittelyssä muodostetussa sakassa esiintyy muita yhdisteitä kuin ferriarsenaattia. Todennäköisesti arseenin saostuminen perustuu suurilta osin sen adsorptioon ferrihydriitin pinnalle.

Paktunc et al. (2008) mukaan ferrihydriitin muodostuminen alkaa kun seoksen pH on korkeampi kuin 2, mikä toteutuu lauhteenkäsittelyssä käytännössä aina. Saman tutkimuksen mukaan ferriarsenaatin ja ferrihydriitin suhde vaihtelee Fe/As-moolisuhteen mukaisesti. Suuren moolisuhteen on todettu tehostavan arsenaatin adsorptiota ferrihydriitin pintaan, joten nostamalla kyseistä suhdetta voidaan tehostaa arseenin sitoutumista saostumisen lisäksi myös adsorption kautta (Jia & Demopoulos 2005). Lauhteenkäsittelyssä suurina pitoisuuksina esiintyvät sulfaatti- ja kalsiumionit voivat edelleen tehostaa

arsenin adsorboitumista ja toisaalta estää sen desorptiota ferrihydriitin pinnalta (Jia & Demopoulos 2005). Mahdollisesti saostumisreaktio tapahtuu niin, että aluksi syntyy ferriarsenaattia, joka sitten muuttuu ferrihydriitiksi, joka adsorboi arsenaattia ja muita ioneita liuoksesta. Skorodiittia esiintyy sakassa vain pieniä määriä, sillä olosuhteet eivät suosi sen nopeaa muodostumista.

## **10.2 Kammiosuotopuristimella kuivatun sakan vaikutukset lauhteenkäsittelyn toimintaan**

Analyysien perusteella voidaan todeta, että lauhteenkäsittelyn kuormitus nousee huomattavasti silloin, kun Larox:lla kuivattua sakkaa pulpperoidaan systeemiin. Reaktoreiden arseenipitoisuus on pääsääntöisesti korkeampi pulpperoinnin aikana, minkä lisäksi myös muita raskasmetalleja tulee prosessiin enemmän. (Kuva 14 ja Taulukko 4). Pulpperoinnin aikana raudan ja arseenin moolisuhde laskee, koska raudan syöttöä prosessiin ei lisätä. Korkeampi kuormitus selittäneekin osaltaan henkilökunnan havaitsemat ongelmat prosessin hoidossa, kun sakan pulpperointi on käynnissä.

Larox:n sakan pulpperoinnin aikana reaktoreissa muodostuvan sakan ulkonäkö sekä ominaisuudet poikkesivat huomattavasti normaalitilanteen aikana syntyvästä sakasta. Sakka oli erittäin stabiilia, sillä sitä ei saatu liukenemaan täydellisesti keittämällä sitä väkevässä ja hapettavassa happoliuoksessa. Visuaalisesti sakka oli väriltään punaisempaa sekä paremmin laskeutuvaa. Erilaiset ominaisuudet johtunevat pulpperoitussa sakassa olevista alkuaineista, joita ei muissa tilanteissa pääse prosessiin ollenkaan tai niiden määrä on vähäinen. Laskeutuvuuteen vaikuttavat sakan sisältämät yhdisteet sekä niiden tiheydet. Esimerkiksi hydroksidien tiedetään olevan huonosti laskeutuvia (Wang et al. 2005). Koska pulpperoinnin aikaisen sakan ulkonäkö- ja liukoisuusominaisuuksissa ei ollut eroja reaktoreiden välillä, johtuu stabiilisuus todennäköisesti alkuaineesta tai alkuaineista, jotka ovat samassa muodossa kaikissa kolmessa reaktorissa.

Tutkituista alkuaineista suurin pitoisuusero pulpperoinnin ja normaalitilanteen välillä oli lyijyllä, sitä oli pulpperoinnin aikana 640 kertaa enemmän kuin normaalin lauhdeajon aikana. Lyijy oli myös kaikissa reaktoreissa käytännössä täysin kiinteässä muodossa, joten se todennäköisesti aiheuttaa sakan erilaiset liukoisuusominaisuudet. Myös seleeniä oli seoksessa ainoastaan pulpperoinnin aikana; seleeniä lisätään pesutorneihin juuri lyijyn saostamiseksi, jotta sitä ei jää pesuhapon joukkoon, vaan se erottuu selkeyttimillä. Toisaalta myös sen muodostama sakka voi toimia stabiloivana tekijänä (Takala 2011). Larox:lla kuivatun sakan lyijypitoisuus on ollut säännöllisesti korkea; noin puolet sakasta on ollut lyijyä painoprosentteina mitattuna. Alhaisin lyijyn massaosuus vuonna 2010 havaittiin tammikuussa (9,3 %) ja suurin elokuussa (55,0 %). Lyijyn määrä sakassa riippuu sulattoihin menevän syöttöseoksen koostumuksesta.

Lyijy muodostaa erittäin niukkaliukoisia yhdisteitä useiden anionien, kuten karbonaatin, kloridin, fluoridin, hydroksidin, jodaatin, jodidin, selenaanin ja sulfaatin, kanssa. (Haynes 2011). Näistä ainakin sulfaattia, kloridia, fluoridia ja hydroksidia esiintyy lauhteenkäsittelyyn menevissä liuksissa. Sulfaattia päätyy prosessiin ferrosulfaattina sekä mahdollisten rikkihappojäämien mukana, kloridia ja fluoridia puolestaan poistetaan pesuhaposta haihduttamoilla ja lauhteenkäsittelyyn pumpattava kalkki sisältää hydroksidia. Selenin lisäyksen vuoksi myös lyijyselenaattia, jonka liukoisuustulo on  $1,37 \times 10^{-7}$  (Haynes 2011), esiintyy sakassa. Lyijyhydroksidin liukoisuustulo on joukon matalin,  $1,43 \times 10^{-20}$ , lyijysulfaatin  $2,53 \times 10^{-8}$ , lyijyfluoridin  $3,3 \times 10^{-8}$  ja lyijykloridin  $1,70 \times 10^{-5}$  (Haynes 2011). Jo aiemmassa selvityksessä todettiin, että ainakin lyijysulfaattia esiintyy tiivisaltaalle pumpattavassa sakassa (BOHA:n ympäristölupa 2004). On kuitenkin todennäköistä, että kaikkia mainittuja yhdisteitä esiintyy seoksessa.

Suurin osa lauhteenkäsittelyn ongelmista johtuu siitä, että prosessia ei ohjata käsittelyyn tulevan liuksen koostumuksen mukaan. Liusken koostumuksen nopeat muutokset puolestaan johtuvat pääosin Larox:lla kuivatun sakan pulpperoinnista käsittelyyn, koska sen sisältämät alkuaine- ja happopitoisuudet ovat korkeampia kuin systeemissä käsiteltävien lauhteiden. Pitoisuushuippuja voitaisiin tasata syöttämällä Larox:n sakka prosessiin tasaisesti. Tämä parantaisi lauhteenkäsittelyn suorituskykyä. Sakan jatkuva ja tasainen syöttäminen prosessiin vaatisi erillisen nykyistä suuremman pulpperointialtaan tai –säiliön, johon sakka voitaisiin pulpperoida ja sen jälkeen johtaa prosessiin vähitellen. Suunnittelussa on otettava huomioon se, että kuivatun sakan määrä vaihtelee, sillä Larox:n käyttötarve riippuu siitä, kuinka hyvin lentopölyt saadaan poistettua rikkidioksidista jo sulaton suodattimilla.

Pulpperoinnin aikana reaktoreista kerättyjen näytteiden kiintoaine oli vaikeasti liuotettavaa, joten tasaisella sakan pulpperoinnilla reaktoreissa muodostettava sakka olisi koko ajan stabiilia. Näin voitaisiin parantaa tiivisaltaalle loppusijoitettavan stabiilisuutta ja vähentää arseenin liukenemista altaan olosuhdevaihtelujen seurauksena.

### 10.3 Fe/As-moolisuhde

Kaikkein selkeimmin havaittava ero normaaliajon ja Larox-ajon välillä on moolisuhteen aleneminen (Kuva 16). Käytännössä moolisuhde on aina pienempi kuin tehokkaaksi todettu 3-4. Moolisuhde voisi olla myös tätä korkeampi, sillä se vain entisestään stabiloi prosessia. On todettu, että kun moolisuhde laskee alle kahden, ferriarsenaattisaostumat eivät pysy stabiileina neutraaleissa ja alkalisissa olosuhteissa, jotka vallitsevat lauhteenkäsittelyn 3-reaktorissa. (Papassiopi et al. 1996, Vircikova et al. 1995.) Tämä pitää tämän tutkimuksen perusteella paikkansa, sillä arseenin liukoisuus nousi huomattavasti, kun moolisuhde oli alle 2,5. Lisäksi moolisuhteen on todettu vaikuttavan arseenin adsorptioon ferrihydriitin pinnalle, siten että suuren moolisuhteen omaavissa liuksissa adsorptiotasapaino saavutetaan nopeasti (Jia & Demopoulos 2005). Riittävän

korkea moolisuhde varmistaa arseenin adsorption lyhyelläkin viipymällä. Tämä on tärkeää, sillä käsiteltävän nesteen virtaama prosessiin vaihtelee haihduttamoiden ja kammiosuotopuristimen käytön mukaan. Suuremmalla virtaamalla viipymä reaktoreissa lyhenee.

Koska moolisuhde on niin merkittävä arseenin saostumisen kannalta, sen ylläpito on keskeinen säätötekijä. Suhteen aleneminen johtuu arseenin moninkertaisesta määrästä Larox:n sakan pulpperoinnin aikana sekä riittämättömästä raudan syötöstä prosessiin samaan aikaan, koska raudan syötön ohjaus ei toimi. Myös Larox:n sakan mukana tulee hieman rautaa, mutta tutkimuksen suoritusajana marras-joulukuussa 2010 raudan prosenttiosuus oli vain puolen prosentin luokkaa, kun selkeästi korkeimmillaan sen oli tammikuussa, jopa 19,2 %. Larox:n sakan mukana tuleva rautamäärä on siis merkityksellön moolisuhteen kannalta.

Kun arseenipitoisuus on ollut hyvin matala, noin 100 mg/l, ferrosulfaattia pumpataan prosessiin ylimäärin, moolisuhde oli suurimmillaan noin 18. Tästä ei ole haittaa prosessille, mutta tarpeeton kemikaalikulutus aiheuttaa kustannuksia. Ongelmana on se, ettei raudan syöttöä voida säätää prosessiin tulevan arseenimäärän perusteella, koska sitä ei nykyisessä prosessissa mitata. Tärkeintä prosessin suorituskyvyn kannalta olisi ylimäärän sijasta keskittyä siihen, että myös Larox:n sakan pulpperoinnin aikana raudan määrä reaktoreissa on tarpeeksi korkea. Yksi ratkaisu voisi olla nostaa ferrosulfaatin virtaamaa 1-reaktoriin silloin kun Larox:n sakkaa pulpperoidaan käsittelyyn. Larox:n sakan tasainen ja jatkuva syöttäminen prosessiin ratkaisisi osittain myös moolisuhteen aiheuttamia ongelmia, sillä se tasaisi arseenikuormitusta, eikä yhtä suuria arseenipiikkejä enää tulisi. Jos arseenipitoisuus olisi tasaisempi, myös ferrosulfaatin virtaaman säätäminen sopivaan arvoon olisi helpompaa. Näin myös moolisuhde pysyisi tarkemmin oikealla tasolla jatkuvasti.

Henkilökunnan haastatteluissa tuli ilmi, että prosessiin syötettävän ferrosulfaatin pitoisuus vaihtelee huomattavasti, mikä tekee raudan määrän säätämisestä entistä haasteellisempää. Tutkimuksen perusteella ferroraudan pitoisuus liuotusaltaassa vaihtelee niin voimakkaasti, että raudan annostuksen säädöllä ei ollut vaikutusta raudan määrään reaktoreissa. Jotta raudan pitoisuutta pystyttäisiin luotettavasti säätämään, pitäisi ferrosulfaattiliuos valmistaa siten, että sen pitoisuus pysyisi tasaisena. Vaihtoehtoja tähän ovat liuotusaltaan muuttaminen siten, että liuos pysyy jatkuvasti kylläisenä, tai liukoisen ferrisulfaatin ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ) käyttöönotto prosessissa. Ferrisulfaatti toimitetaan nesteenä, joten se voitaisiin pumpata sellaisenaan lauhteenkäsittelyyn. Ferrisulfaatin erona on myös se, että rauta on siinä jo valmiiksi hapettuneessa muodossa, joten reaktoreissa hapetettavaksi jäisi ainoastaan arseeni. Ferrisulfaatin etuja olisivat siis parempi käyttövarmuus sekä prosessin parempi ajettavuus.

## 10.4 pH:n vaikutus

Tutkimusta suunniteltaessa oletettiin, että pH on tärkein parametri lauhteenkäsittelyn toimintakyvyn kannalta. Historiatatan perusteella voitiin havaita selkeä korrelaatio näytteen pH:n ja liukoisen arseenin pitoisuuden välillä. Myös kokonaisaika, jolloin pH oli 3-reaktorissa alle 6, korreloi positiivisesti liukoisen arseenin kanssa. Näyttää siltä, että onnistuneen saostamisprosessin pH:n alaraja olisi jossakin neljän ja viiden välillä. Myös liukoisen raudan määrä korreloi positiivisesti liukoisen arseenin kanssa. Liian alhainen pH voi siis estää saostumisen kolmella eri tavalla; estämällä arseenin hapettumisen, raudan hapettumisen tai raudan ja arseenin kiinteän yhdisteen muodostumisen.

Kokeellisessa osuudessa todettiin pH:n merkittävä vaikutus, sillä pH:n ja liukoisen arseenin välinen korrelaatio oli tilastollisesti merkittävä. Matala pH näytti korreloivan selkeästi myös pelkistyneen arseenin eli  $\text{As}^{3+}$ :n kanssa reaktoreissa, joten liian happamat olosuhteet hidastavat  $\text{As}^{3+}$ :n hapettumista  $\text{As}^{5+}$ :ksi, koska pH:n ja redox-potentiaalin ollessa alhaiset, arseenin vallitseva muoto on arseniitti. Vasta kun pH on korkeampi kuin 6, arsenaatti on vallitseva, vaikka redox-potentiaali olisi alhainen (Kuva 1). (Mohan & Pittman 2007.) Myös raudan suhteen oli havaittavissa kyseinen korrelaatio, joskaan se ei ollut niin selkeä. Raudan hapettuminen ei Stumm & Morgan 1981 mukaan riipu pH:sta silloin kun se on matalampi kuin 4. Tämä on tilanne lauhteenkäsittelyssä, silloin kun se toimii suunnitellusti, eli rauta hapettuu 1- ja 2-reaktoreissa, joissa pH on selvästi happaman puolella. pH näyttäisikin vaikuttavan lauhteenkäsittelyn toimintaan ainakin kahdella tavalla, sillä sopiva pH on edellytyksenä hapettumisen ja saostumisen tapahtumiselle.

Reaktoreissa muodostuvan ferrihydriitin adsorptiokyky riippuu liuoksessa vallitsevasta pH:sta. Matala pH, joka vallitsee 1- ja 2- reaktoreissa, edistää arseenin adsorptiota aiheuttamalla positiivisen varauksen ferrihydriitin pintaan (Jia & Demopoulos 2005), jos arseeni on jo hapettunut. Myös sulfaatti-ionit edistävät arseenin sitoutumista ferrihydriitin pinnalle, mikä on tehokkainta korkeassa pH:ssa. Lisäksi reaktoreissa esiintyvät kalsiumionit pystyvät tehostamaan adsorptiota estämällä desorption. (Jia & Demopoulos 2005.) Sulfaatti ja kalsiumionit siis tehostavat arseenin adsorptiota prosessissa. Raudan ja arseenin yhdisteiden lisäksi arseeni voi reaktoreissa sitoutua esimerkiksi kalsiumiin, jolloin muodostuu kalsiumarsenaatteja, joiden muodostuminen prosessissa on todennäköistä pH:n säädössä käytetyn kalkin ansiosta. (Bothe & Brown 1999.)

Tulosten perusteella pH näyttäisi olevan määräävä tekijä saostumisen onnistumisen kannalta, sillä jos muut parametrit olivat oikeat ja pH liian matala, saostuminen estyy. Tämän takia pH:n säätämiseen tulisi kiinnittää erityistä huomiota. Henkilökunnan haastatteluissa kuitenkin tuli ilmi, että pH:n säädön kanssa on usein ongelmia, jotka johtuvat pääosin kalkinsyöttö- ja -liuotuslaitteistosta. Myös kalkin tapauksessa valmistettavan liuoksen pitoisuus vaihtelee ja lisäksi pumppujen ja putkien kapasiteetti ei riitä tarpeeksi

tehokkaaseen kalkin syöttämiseen reaktoreihin, joten näihin asioihin tarvittaisiin parannusta toimintakyvyn turvaamiseksi tulevaisuudessa.

Lisääntyneen arseenikuormituksen lisäksi myös pH:n laskeminen prosessissa liittyi usein Larox:n sakan pulpperoimiseen. Jatkuva ja tasainen pulpperointi voisi tarjota ratkaisun myös tähän ongelmaan, sillä sen avulla sakan mukana mahdollisesti tulevat hapojäämät pystyttäisiin syöttämään pienempänä virtaamana prosessiin. Tällöin niiden vaikutus pH-olosuhteisiin ei välttämättä olisi niin voimakas. Jos pH:n lasku johtuu ainoastaan prosessiin pääsevistä happamista liuoksista, voitaisiin systeemiin pumpata kalkin lisäksi esimerkiksi lipeää, jolla pH:n nostaminen oikealle tasolle nopeutuisi. Pelkkää lipeää ei voida käyttää pH:n säätämiseen, sillä sakan muodostuksessa kalkista saatava kalsium on tärkeä tekijä.

## 10.5 Hapettuminen reaktoreissa

Havaintojen perusteella kahdenarvoinen rauta hapettuu aina ennen arseenia. Tämä voi johtua eroista hapettumisnopeuksissa, affiniteetissa sekä optimi-pH:ssa. Koska rauta hapettuu ennen arseenia, osa arseenista jää hapettumatta jos reaktoreihin ei syötetä tarpeeksi ilmaa tai sen liukenemisessä on ongelmia. Liukoisen ferrisulfaatin käyttö estäisi tai ainakin vähentäisi liian vähäisen ilmamäärän aiheuttamia ongelmia, koska kaikki ilma menisi tässä tapauksessa arseenin hapettamiseen. Lisäksi ilman virtausta voisi pienentää, mikä tulee huomioida arvioitaessa ferrisulfaatin käytön aiheuttamia kustannuksia. Yksi vaihtoehto olosuhteiden tarkkailemiseen reaktoreissa olisi redox-mittarin käyttöönotto. Sen avulla voitaisiin seurata syötetäänkö prosessiin tarpeeksi ilmaa, ja syötöseoksen aiheuttamiin muutoksiin olosuhteissa voitaisiin reagoida nopeammin. Lisäksi mittari antaisi epäsuorasti tietoa prosessiin tulevan arseenin pitoisuudesta, sillä suuri arseenimäärä kuluttaa enemmän happea kuin pieni, jolloin redox-potentiaali laskisi.

Lauhteenkäsittelyssä oli alkuvuodesta 2010 ongelmia, joiden todettiin lopulta johtuneen liian pienestä ilman virtaamasta reaktoreihin. Liukoisen arseenin määrä 3-reaktorissa laski heti, kun ilmamäärä saatiin riittävälle tasolle. Tämän jälkeen ongelmia ilman kanssa ei ole juurikaan ollut, mutta tämän perusteella pH:n lisäksi ilma on tärkein tekijä samentumisreaktion onnistumisessa. Syksyllä 2010 reaktoreille vieviin ilmaventtiilit asennettiin vielä virtaamamittarit, jotta mahdollinen tukkeentuminen huomattaisiin ajoissa.

## 11 LOPPUPÄÄTELMÄT

Ennen tutkimusta oli tiedossa, että arseenin saostaminen tehokkaasti tehtailla syntyvistä lauhdeista ja muista liuoksista on haastavaa niiden laadun vaihtelevuuden vuoksi.

Saostaminen lauhteenkäsittelyssä vaatii jatkuvaa prosessin hoitoa sekä sen olosuhteiden seurantaa. Ainoastaan tällä tavalla arseeni voidaan saostaa tehokkaasti ja turvallisesti.

Reaktio-olosuhteiden ylläpito vaatii tekniikkaa, jonka avulla kriittiset prosessimuuttujat, pH ja Fe/As-suhde, voidaan pitää vaaditulla alueella. Tähän tekniikkaan tulee kiinnittää erityistä huomiota suunniteltaessa uutta lauhteen käsittelyprosessia. BOHA:n nykyisen lauhteenkäsittelylaitoksen prosessinohjaus ja prosessilaitteet ovat riittämättömät stabiilien prosessiolosuhteiden ylläpitämiseksi. Silloin, kun prosessiolosuhteet ovat arseenin saostuksen kannalta optimaaliset, tulos on hyvä, ja kun ne eivät ole optimaaliset tulos on puolestaan huono.

Prosessin hallittavuutta voidaan parantaa tasaamalla sen arseenikuormitusta, joka tällä hetkellä vaihtelee huomattavasti. Koska suurin osa arseenista tulee käsittelyyn Larox:n sakan mukana, voisi tilanne helpottua, jos Larox:n sakka syötettäisiin prosessiin tasaisemmin. Tasaisen syötön etuna olisi myös se, että todennäköisesti se vähentäisi pH:n vaihtelua reaktoreissa sekä tasaisi myös muiden alkuaineiden virtaamaa prosessiin.



## LÄHTEET

Akhter H, Cartledge FK, Roy A, Tittlebaum ME. 1997. Solidification/stabilization of arsenic salts: Effects of long cure times. *Journal of Hazardous Materials* 52, pp. 247–264.

Ataei A. 2010. Wastewater Treatment: Energy-Conservation Opportunities. *Chemical Engineering* January, pp. 34–41.

Bothe JV Jr., Brown PW. 1999. Arsenic Immobilization by Calcium Arsenate Formation. *Environmental Science and Technology* 33, pp. 3806–3811.

Boliden. 2011a. Pesuhapon käsittely, käyttöohjeet.

Boliden. 2011b. Boliden Harjavalta Oy, Falling Film vakuumihaihduttamon käyttöohjeet.

Boliden 2011c. Pesuhapon väkevöinti uppopoltinhaihduttimella.

Boliden esite 2010. Viitattu 17.3.2011. Saatavana: [http://www.boliden.com/www/bolidense.nsf/\(WebSiteMapDocs\)/F943E5CF096E854DC125725900542ECE/\\$file/Harjavalta%20FIN\\_W.pdf](http://www.boliden.com/www/bolidense.nsf/(WebSiteMapDocs)/F943E5CF096E854DC125725900542ECE/$file/Harjavalta%20FIN_W.pdf)

Camacho J, Wee H-Y, Kramer TA, Autenrieth R. Arsenic stabilization on water treatment residuals by calcium addition. *Journal of Hazardous Materials* 165, pp. 599–603.

Candela PA. 2003. 3.12 Ores in the Earth's Crust. *Treatise on Geochemistry* 3, pp. 411–413.

Choong TSY, Chuah TG, Robiah Y, Gregory Koay FL, Azni I. 2007. Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview. *Desalination* 217, pp. 139–166.

Dutré V, Vandecasteele C. 1995. Solidification/stabilization of hazardous arsenic containing waste from a copper refining process. *Journal of Hazardous Materials* 40, pp. 55–68.

Euroopan Komissio. 2007. Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals – Ammonia, Acids and Fertilisers. Saatavana: <http://eippcb.jrc.es/reference/>.

Haynes WM, ed. 2011. "Solubility Product Constants" in CRC Handbook of Chemistry and Physics, 91<sup>st</sup> edition (Internet Version 2011), CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL. Tables 8-127–8-129.

Henttinen H. 2010. Rikkihappotehtaan operaattori, Boliden Harjavalta Oy. Suullinen haastattelu 28.8.2010

Hudson-Edwards K. 2005. Minerals / Arsenates. Encyclopedia of Geology, s. 506–510.  
Jain CK, Ali I. 2000. Arsenic: Occurrence, toxicity and speciation techniques. Wat. Res. 34(17), pp. 4304–4312.

Jambor JL, Dutrizac JE. 1998. Occurrence and Constitution of Natural and Synthetic Ferrihydrite, a Widespread Iron Oxyhydroxide. Chemical Reviews 98, pp. 2549–2585.

Jekel MR. 1994. Removal of arsenic in drinking water treatment. Kirjassa Nriagu NO: Arsenic in the Environment, Part I Cycling and Characterization, Wiley Series in Advances in Environmental Science and Technology, John Wiley & Sons, Inc., 430 pages, pp. 119–132.

Jia Y, Demopoulos GP. 2005. Adsorption of Arsenate onto Ferrihydrite from Aqueous Solution: Influence of Media (Sulfate vs Nitrate), Added Gypsum, and pH Alteration. Environmental Science & Technology 39, pp. 9523–9527.

Krause E, Ettel VA. 1988. Solubility and stability of scorodite,  $\text{FeAsO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ : New data and further discussion. Am. Mineral. 73, s. 850–854.

Kuisma P. 2010. Projekti-insinööri, Boliden Harjavalta Oy. Haastattelu diplomityöpäätöksenä. 23.11.2010.

Kuisma P. 2000. TO 11 Rikkihappotehtaiden prosessit. Outokumpu, Sulatto/Toimintaohjeet/Rikkihappotehtaat.

Langmuir D, Mahoney J, Rowson J. Solubility products of amorphous ferric arsenate and crystalline scorodite ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) and their application to arsenic behavior in buried mine tailings. 2006. Geochimica et Cosmochimica Acta 70, pp. 2942–2956.

Leist M, Casey RJ, Caridi D. 2000. The management of arsenic wastes: problems and prospects. Journal of Hazardous Materials B76, pp. 125–138.

Mandal BK, Suzuki KT. 2002. Arsenic round the world: a review. Talanta 58, pp. 201–235.

Mehling. 1938. Colorimetric Determination of Iron with Salicylic Acid. *Ind. Engl. Chem. Anal. Ed.* 10, 136.

Meng X, Bang S, Korfiatis GP. 2000. Effects of silicate, sulfate, and carbonate on arsenic removal by ferric chloride. *Water Research* 34(4), pp. 1255–1261.

Mohan D, Pittman CU Jr. 2007. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents – A critical review. *Journal of Hazardous Materials* 142, pp. 1–53.

Mäenpää J. 2010. Rikkihappotehtaiden prosessi-insinööri, Boliden Harjavalta Oy. Suullinen haastattelu 10.9.2010.

Outokumpu Oy.  $\text{As}^{3+}$ :n määrittäminen liuosnäytteistä, Ceriumsulfaattiliuosten valmistus ja tiitterin määrittäminen arseenille. Keskuslaboratorio, Pori.

Paktunc D, Bruggeman K. 2010. Solubility of nanocrystalline scorodite and amorphous ferric arsenate: Implications for stabilization of arsenic in mine wastes. *Applied Geochemistry* 25, pp. 674–683.

Paktunc D, Dutrizac J, Gertsman V. 2008. Synthesis and phase transformations involving scorodite, ferric arsenate and arsenical ferrihydrite: Implications for arsenic mobility. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, pp. 2649–2672.

Palfy P, Vircikova E, Molnar L. 1999. Processing of arsenic waste by precipitation and solidification. *Waste Management* 19, pp. 55–59.

Papassiopi N, Vircikova E, Nenov V, Kontopoulos A, Molnar L. 1996. Removal and fixation of arsenic in the form of ferric arsenates. Three parallel experimental studies. *Hydrometallurgy* 41, pp. 243–253.

Saxe JK, Bowers TS, Reynolds Reid K. 2005. Arsenic. *Environmental Forensics, Contaminant Specific Guide*, pp. 279–292.

Scott RO. 1941. The Colorimetric Estimation of Iron with Sodium Salicylate. *Analyst* 66, pp. 142–148.

Seidel H, Görsch K, Amstätter K, Mattusch J. 2005. Immobilization of arsenic in a tailings material by ferrous iron treatment. *Water Research* 39, pp. 4073–4082.

Singh TS, Pant KK. 2006. Solidification/stabilization of arsenic containing solid wastes using Portland cement, fly ash and polymeric materials. *Journal of Hazardous Materials* B131, pp. 29–36.

Sullivan C, Tyrer M, Cheeseman CR, Graham NJD. 2010. Disposal of water treatment wastes containing arsenic – A review. *Science of the Total Environment* 408, pp. 1770–1778.

Stumm W, Morgan JJ. 1981. *Aquatic Chemistry: Oxidation and Reduction, 7.6 Kinetics of Redox Processes: Oxidation of Fe(II) and Mn(II)*. John Wiley & Sons, Inc., 780 pages, pp. 465–469.

Talja J, Jokinen J. 1998. Harjavallan pesuhappopiirin ainetaseet ja arseenin saostuminen pesuhaposta. Outokumpu, tutkimusraportti.

Talja J, Saarinen J, Hultholm S-E, Fugleberg S. 1998. Arseenin hallinta – loppuraportti. Outokumpu, tutkimusraportti.

Takala I. 2011. Rikkihappotehtaiden käyttöpäällikkö, Boliden Harjavalta Oy. Diplomityöpalaveri, Harjavalta 13.4.2011.

U.S. EPA. 2002. Arsenic Treatment Technologies for Soil, Waste, and Water. EPA-542-R-02-004.

Vaclavikova M, Gallios GP, Hredzak S, Jakabsky S. 2008. Removal of arsenic from water streams: an overview of available techniques. *Clean Techn Environ Policy* 10, pp. 89–95.

Valenzuela A, Fytas K, Sánchez M. 2001. Arsenic Management in Copper Smelters. Cited 1.2.2011. Available at [www.portofentry.com/site/root/resources/technology/clone\\_506.html](http://www.portofentry.com/site/root/resources/technology/clone_506.html)

Violante A, Del Gaudio S, Pigna M, Ricciardella M, Banerjee D. 2007. Coprecipitation of Arsenate with Metal Oxides. 2. Nature, Mineralogy, and Reactivity of Iron(III) Precipitates. *Environmental Science & Technology* 41(24), pp. 8275–8280.

Virčikova E, Molnar L, Lech P, Reitznerova E. 1995. Solubilities of amorphous Fe-As precipitates. *Hydrometallurgy* 38, pp. 111–123.

Wang LK, Vaccari VA, Li Y, Shammass NK. 2005. Chemical Precipitation. *Handbook of Environmental Engineering, Volume 3: Physicochemical Treatment Process*. Humana Press.

Welham NJ, Malatt KA, Vukcevic S. The stability of iron phases presently used for disposal from metallurgical systems – A review. 2000. *Minerals Engineering* 13(8–9), pp. 911–931.

## LIITE 1: ARSEENIN MÄÄRITYS LIUOSNÄYTTEISTÄ

$\text{As}^{3+}$  määritetään titraamalla näyte ceriumsulfaattiliuoksella osmiumtetroksidin läsnä ollessa. Titraus suoritetaan kahdessa vaiheessa, ensimmäisessä hapetetaan liuoksessa oleva kahdenarvoinen rauta kolmenarvoiseksi Ferroin-indikaattorina. Toisessa vaiheessa liuokseen lisätään katalysaattoriksi osmiumtetroksidia, minkä ansioista kolmenarvoisen arseeni voidaan titrata ceriumsulfaattiliuoksella.

Titrauksen aikana tapahtuvat reaktiot:



### Reagenssit ja niiden valmistus:

Laimennusvetenä käytetään ionivaihdettua vettä.

Rikkihappo (1:1),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  laimennetaan 1:1.

Ceriumsulfaattiliuos (0,05-n) valmistetaan liuottamalla 102,5 g  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$ . Liuottamisen jälkeen lisätään 280 ml 1:1  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ja laimennetaan vedellä viideksi litraksi. Liuoksen annetaan seisoa vähintään yksi vuorokausi ennen käyttöä.

Ferroy-indikaattoriliuos,  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \times \text{HCl} \times \text{H}_2\text{O}$   $\text{FeSO}_4$ -liuoksessa.

Osmiumtetroksidiliuos valmistetaan liuottamalla  $\text{OsO}_4$ -ampullin sisältö noin 40 ml vettä ja muutamaan tippaan 20 %  $\text{NaOH}$ :a.

Arseenitrioksidi,  $\text{As}_2\text{O}_3$ .

Natriumhydroksidi (1-n), 40 g  $\text{NaOH}$ :a liuotetaan yhteen litraan vettä.

Hydratsiinisulfaatti,  $\text{N}_2\text{H}_4 \times \text{H}_2\text{SO}_4$ .

### Tiitterin määrittäminen arseenille:

Punnitaan tarkasti noin 100 mg arseenitrioksidia vähintään kolmeen 500 ml erlenmayeriin, lisätään 5 ml 1-n natriumhydroksidia ja lämmitetään kunnes aine on täydellisesti liunnut.

Lisätään 15 ml 1:1 rikkihappoa ja noin 2 tl hydratsiinisulfaattia ja pasutetaan liekillä savuamiseen. Pasutusta jatketaan kunnes kuohuminen lakkaa, jotta saadaan kaikki hyd-

ratsiinisulfaatti hajotettua. Tämän jälkeen liuos jäädytetään ja laimennetaan vedellä noin 100 ml:ksi.

Lisätään 20 ml 1:1 rikkihappoa, 2 tippaa Ferroin-indikaattoriliuosta ja titrataan 0,05-n ceriumsulfaattiliuoksella tarkasti punaisesta värittömäksi. Sitten lisätään 2 tippaa osmiumtetroksidiliuosta, tasataan byretti ja titrataan hitaasti sinivihreään muutoskohtaan asti.

Tiitteri lasketaan kullekin määrittelykselle erikseen alla olevalla kaavalla, lopullinen tiitteri on määritysten keskiarvo.

$$T_{As} = \frac{m_n \times k}{v} \quad (5)$$

jossa  $m_n$  on  $As_2O_3$ :n massa (mg),  $k = 0,7574$  (kerroin arseenin määrälle arseenitrioksidissa) ja  $v$  on titrauskuluma (ml).

#### Näytteiden titraaminen:

Mitataan noin 150 ml vettä 250 ml erlenmeyeriin ja lisätään 15 ml 1:1 rikkihappoa. Seokseen lisätään sopiva määrä näytettä sekä 2 tippaa Ferroin-indikaattoriliuosta, minkä jälkeen titrataan tarkasti ceriumsulfaattiliuoksella punaisesta värittömäksi. Tämän jälkeen tasataan byretti, lisätään 2 tippaa osmiumtetroksidiliuosta ja titrataan samalla liuoksella punaisesta sinertäväksi.

Arseenin pitoisuus liuoksessa voidaan laskea seuraavalla kaavalla

$$As^{3+} (mg/l) = \frac{v \times T_{As} \times 1000}{v_n} \quad (6)$$

jossa  $v$  on titrauskuluma (ml),  $T_{As}$  arseenin tiitteri ja  $v_n$  näytepipetointi (ml).

#### Huomioitavaa:

$Sb^{3+}$  titrautuu mukana, mikä lisää titraus liuoksen kulutusta. Myös kloridit voivat häiritä.

Lähde: Outokumpu Oy, Keskuslaboratorio, Pori.

## LIITE 2: RAUDAN MÄÄRITYS LIUOSNÄYTTEISTÄ

$\text{Fe}^{3+}$  n määritetään liuosnäytteistä kolorimetrisesti lisäämällä näytteeseen natriumsalisylaattia, joka muodostaa  $\text{Fe}^{3+}$ :n kanssa violetin yhdisteen.

### Reagenssit ja niiden valmistus:

Laimennusvetenä käytetään ionivaihdettua vettä.

Typpihappo (d = 1,2),  $\text{HNO}_3$  d = 1,4 laimennetaan 1:1.

Salisylaattiliuos valmistetaan liuottamalla 5 g natriumsalisylaattia ( $\text{C}_7\text{H}_5\text{NaO}_3$ ) ja 15 g  $\text{NH}_4$ -asetaattia ( $\text{NH}_4\text{OOCCH}_3$ ) veteen. Liuos kaadetaan 1 l mittapulloon, jossa on valmiina 250 ml jääetikkaa ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), minkä jälkeen täytetään merkkiin ja sekoitetaan.

Fe-perusliuos valmistetaan liuottamalla 285,9 mg  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  suolahappoon (HCl) ja laimentamalla se 1000 ml:ksi. Liuos sisältää 200 mg/l  $\text{Fe}^{3+}$ .

### Kalibrointikäyrä:

Laimennetaan Fe-perusliuosta 1:10, jonka jälkeen sen konsentraatio on 20 mg/l  $\text{Fe}^{3+}$ . Tästä liuoksesta valmistetaan standardit pipetoimalla sitä 5, 10, 15, 20, 25 ja 30 ml 100 ml mittapulloihin. Laimennetaan kukin liuos vedellä noin 50 ml:ksi. Samalla tehdään myös reagenssisokea muutoin samalla tavalla, mutta ei lisätä näytettä. Tämän jälkeen säädetään liuoksen pH tarvittaessa etikkahapolla noin 3:en.

Lisätään 20 ml salisylaattiliuosta, laimennetaan vedellä 100 ml:ksi ja sekoitetaan. Nollataan spektrofotometri vedellä ja mitataan näytteet välittömästi 1 cm läpivirtauskyvetillä aallonpituudella 516 nm. Muodostuvan käyrän pisteet ovat 0,0; 0,10; 0,20; 0,30; 0,40; 0,50 ja 0,60 mg/100 ml  $\text{Fe}^{3+}$ . Piirretään kalibrointikäyrä.

### Näytteiden mittaaminen:

Pipetoidaan sopiva määrä näytettä 100 ml mittapulloon ja laimennetaan vedellä noin 50 ml:ksi. Säädetään pH tarvittaessa ammoniakilla tai etikkahapolla noin 3:ksi. Lisätään 20 ml salisylaattiliuosta, laimennetaan vedellä 100 ml:ksi ja sekoitetaan. Samalla tehdään myös reagenssisokea. Tämän jälkeen nollataan spektrofotometri vedellä ja mitataan välittömästi näytteet aallonpituudella 516 nm.



Huomioitavaa:

Määrittystä voivat häiritä tartraatti, oksalaatti, sitraatti, fosfaatti, arsenaatti, syanidi, wolframaatti ja fluoridi, jotka muodostavat raudan kanssa värittömiä kompleksiyhdisteitä. Myös  $\text{Fe}^{3+}$ :aa pelkistävät sulfiitti, tiosulfaatti ja jodidi voivat häiritä. Kationeista eniten häiritseviä ovat Al, Ti, Mn, Sn, Ag, Cr, ja Cu. Näiden aiheuttama häiriö ilmenee saostumisena, värin muutoksena tai suurina pitoisuuksina ne voivat kuluttaa reagenssin siinä määrin, ettei sitä riitä raudan osalle.

Lähteet: Mehling 1938, Scott 1941.

### LIITE 3: ARSEENIN PITOISUUDEN MÄÄRITYS ATOMIADSORPTIOSPEKTROFOTOMETRILLÄ

Kokonaisarseeniin määrittämiseen käytettiin Perkin Elmer AAnalyst 800 – spektrofotometriä. Määrittämisen aallonpituus oli 193,7 nm ja slit 0,7H nm. Laitteessa käytettiin automaattista taustan korjausta, eli signaalin tyyppi oli AA-BG.

Liekin hapettimena käytetään typpioksiduulia ( $N_2O$ ), jonka virtaus oli 16 l/min. Lisäksi analyysissä käytetyn asetyleenin ( $C_2H_2$ ) virtaus oli 6,2 l/min. Arseenin määrittämisessä lamppuna käytetään elektroditonta purkauslamppua (EDL).

Ennen näytteiden analysointia muodostettiin jokaisella mittauskerralla uusi standardikäyrä. Se määritettiin mittaamalla valmistettujen standardiliuosten, joiden pitoisuudet olivat 3; 5; 10; 30; 50; 70 ja 90 mg/l, absorbanssit. Laite muodosti mittaustuloksista automaattisesti ei-lineaarisen käyrän, joka pakotettiin kulkemaan origon kautta. Näytteiden analysoinnin aikana standardisuoran paikkansa pitävyys varmistettiin mittaamalla standardien pitoisuuksia tasaisin väliajoin. Tarvittaessa analyysitulosta korjattiin.

Laitteen analyysitarkkuus arseenille on 1 mg/l, mutta pienin luotettava arseenipitoisuus, jonka laite antaa on 3 mg/l. Tätä pienemmät arseenipitoisuudet näytteissä lähestyvät nollaa. Mahdollisimman tarkan analyysituloksen saamiseksi näytteet pyrittiin laimentamaan niin, että niiden pitoisuus olisi 30 mg/l. Kustakin näytteestä tehtiin kaksi rinnakkaista mittausta, joiden tulosten keskiarvoa käytettiin laskennassa.

## LIITE 4: RAUDAN PITOISUUDEN MÄÄRITYS ATOMIADSORPTIOSPEKTROFOTOMETRILLÄ

Kokonaisraudan määrittämiseen käytettiin Perkin Elmer AAnalyst 200 – spektrofotometriä. Mittauksen aallonpituus oli 248,33 nm ja slit 1,8/1,35 nm. Laitteessa käytettiin automaattista taustan korjausta, eli signaalin tyyppi oli AA-BG.

Liekin hapettimena käytettiin ilmaa, jonka virtaus oli 10 l/min. Lisäksi analyysissä käytetyn asetyleenin ( $C_2H_2$ ) virtaus oli 2,5 l/min. Raudan määrittämisessä lamppuna oli Perkin Elmer Lumina Lamp Co-Cr-Cu-Fe-Mn-Ni, joka on siis sopiva usean eri alkuaineen määrittämiseen.

Ennen näytteiden analysointia muodostettiin jokaisella mittauskerralla uusi standardikäyrä. Se määritettiin mittaamalla valmistettujen standardiliuosten, joiden pitoisuudet olivat 0,5; 1; 3; 5; 7 ja 10 mg/l, absorbanssit. Laite muodosti mittaustuloksista automaattisesti ei-lineaarisen käyrän, joka pakotettiin kulkemaan origon kautta. Näytteiden analysoinnin aikana standardisuoran paikkansa pitävyys varmistettiin mittaamalla standardien pitoisuuksia tasaisin väliajoin. Tarvittaessa analyysitulosta korjattiin.

Laitteen analyysitarkkuus raudalle on 0,1 mg/l, mutta pienin luotettava rautapitoisuus, jonka laite antaa on 0,5 mg/l. Tätä pienemmät mittaustulokset lähestyvät nollaa. Mahdollisimman tarkan analyysituloksen saamiseksi näytteet pyrittiin laimentamaan niin, että niiden pitoisuus olisi 5 mg/l. Kustakin näytteestä tehtiin kaksi rinnakkaista mittausta, joiden tulosten keskiarvoa käytettiin laskennassa.

## LIITE 5: ALKUVAINEIDEN PITOISUUDEN MÄÄRITYS ICP:LLÄ

ICP-määrittelyissä käytettiin Thermo Scientific iCAP 6000 series –laitetta, joka on tyyppiltään radiaaliplasma-analysaattori. Näytteet analysoitiin multiohjelmalla, joka määrittää näytteestä saman määrittelyn aikana useita erialkuaineita. Mittaukset tehtiin standardeita vastaan.

Standardeina käytettiin kahta kaupallista multistandardia (CPI International):

Intertek, BOHA, 5 %  $\text{HNO}_3$  + tr HF

Alkuaineet: Ba, Sb, V, Se, Bi, TL

Kunkin alkuaineen pitoisuus: 100 mg/l

Intertek, OMG 1, 5  $\text{HNO}_3$

Alkuaineet: Al, As, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, S, Si, Zn, Co

Kunkin alkuaineen pitoisuus; 100 mg/l

Kummastakin multistandardista on valmistettu laimennokset, joita käytetään analyysissä. Niiden pitoisuudet ovat 1, 5 ja 10 mg/l. Laimennusvaiheessa niiden happopitoisuus on säädetty 10 prosenttiin.

Näytteet ICP-analyysiä varten pyrittiin valmistamaan niin, että niiden pitoisuus olisi 1–10 mg/l alkuaineesta riippuen. Lisäksi näytteeseen lisättiin laimennusvaiheessa 5 % HCl sekä 5 %  $\text{HNO}_3$ , mikäli näytteessä ei ollut happoa valmiina.